M 158

ÜBER DIE UMSETZUNG VON 1-BROM-3-METHYL-PENTIN-(1)-OL-(3) UND DESSEN METHYLÄTHER MIT SEKUNDÄREN AMINEN

vorgelegt von

Wolfgang Block

HAMBURG 1962

Über die Umsetzung von 1-Brom-3-methyl-pentin-(1)-ol-(3) und dessen Methyläther mit sekundären Aminen

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Hamburg

vorgelegt von

Wolfgang Block
aus Hamburg

Hamburg
1962

R. UNIV. BIBLIOTHEK LEIDEN

Genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg
auf Antrag von Professor Dr. Wolf

Hamburg, den 18.7.62 Professor Dr. C.Kosswig
Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. V. Wolf in der Zeit von September 1959 bis Januar 1962 im Chemischen Staatsinstitut der Universität Hamburg, Institut für Organische Chemie, angefertigt.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Einleitung	5
I. Die Umsetzung von 1-Brom-3-methoxy-3-methyl-pentin-(1) mit Diäthylamin	7
1. Gewinnung der Ausgangsprodukte und deren Umsetzung	7
2. Die erste Auftrennung des Reaktionsgemisches	9
3. Die weitere Aufarbeitung	10
A. Die ätherunlösliche Phase, Konstitutionsaufklärung des β-Methyl-β-äthyl-acrylsäure-diäthylamids	10
B. Die ätherlösliche Phase	11
a) Die Fraktionierung	11
b) Die ersten Fraktionen, 3-Methoxy-3-methyl-pentanon-(2)	11
c) Die letzten Fraktionen, 1,1-Bis-diäthylamino-3-methyl-4-diäthylamino-penten-(1)	13
d) Das 1,1-Bis-diäthylamino-3-methyl-pentadien-(1,3) und dessen Konstitutionsaufklärung	14
α) Die Oxydation	15
β) Die Hydrierung	17
γ) Die Hydrolyse und Hydrierung	19
4. Das Reaktionsschema	20
II. Die Umsetzung von 1-Brom-3-methyl-pentin-(1)-ol-(3) mit Piperidin, die Reaktionsprodukte und das Reaktionsschema	21
III. Die Umsetzung von 1-Brom-3-methyl-pentin-(1)-ol-(3) mit Diäthylamin, die Reaktionsprodukte und das Reaktionsschema	24
Zusammenfassung	26
Literaturverzeichnis	28
Versuchsteil	30

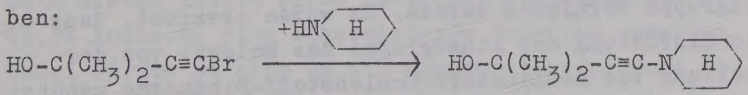
Einleitung.

Verbindungen der Acetylengruppe mit verschiedenen Nichtmetallen, wie Sauerstoff, Silicium und neuerdings auch Schwefel, sind gut bekannt. Dagegen gelang die direkte Verknüpfung von Stickstoffatomen mit der C≡C-Bindung erst kürzlich.

1892 glaubte J. Bode[1], durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus Monobromvinyl-trimethyl-ammonium-chlorid zu einem Acetylen-Amin gelangt zu sein. Er erhielt mit Platinchlorid eine Verbindung, deren Platingehalt sehr genau dem des Acetylen-trimethyl-ammonium-chlorid, $PtCl_4$ entsprach. Ausserdem addierte die Verbindung 4 Br. 1941 jedoch widerlegten F. Klages und E. Drerup[2] diese Formel.

1931 zeigte R. Truchet[3], dass sich in ω-Halogen-acetylenen das sonst recht fest haftende Halogenatom direkt durch Metalle wie Natrium und Zink ersetzen liess.

1951 fand Fr. Moulin[4], dass sich das Halogen auch durch Piperidin abspalten liess. Er setzte 1-Brom-3-methyl-butin-(1)-ol-(3) mit Piperidin um und glaubte, dabei in einer Ausbeute von 0,5% das 1-Piperidino-3-methyl-butin-(1)-ol-(3) kristallin erhalten zu haben:



Die Nacharbeitung des Ansatzes mit dem homologen 1-Brom-3-methyl-pentin-(1)-ol-(3) führte wie bei Moulin zu einem Kristallisat, das sich jedoch als Piperidin-hydrobromid erwies[5][6]. Dieses hat fast den gleichen Stickstoffwert wie die von Moulin vermutete Verbindung.

Daneben waren durch Aufspaltung des Moleküls weitere flüssige Reaktionsprodukte entstanden, die

sich kaum trennen liessen.

Die Reaktion zwischen Bromphenylacetylen und Diäthylamin[5)6)] führte glatt zum ω,ω-Bis-diäthylamino-styrol.

Der Versuch, ein echtes In-Amin zu erhalten, gelang durch die Umsetzung von Phenylacetylen-magnesiumbromid mit N-Chlordiäthylamin, durch die das ω-Diäthylamino-phenylacetylen, $C_6H_5-C\equiv C-N(C_2H_5)_2$, in einer Ausbeute von 1,7% erhalten wurde[7)]. Die Verbindung addiert sofort Diäthylamin unter Bildung des ω,ω-Bis-diäthylamino-styrols. Auch Wasser wird angelagert unter Bildung von Phenylessigsäure-diäthylamid.

Bei den Umsetzungen von Brommethylpentinol mit Piperidin und Diäthylamin war zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches gemäss Moulin Wasser verwendet worden.

In dieser Arbeit sollte versucht werden, durch wasserfreie Aufarbeitung eine Spaltung des Moleküls zu vermeiden und zu Verbindungen von der Art des ω,ω-Bis-diäthylamino-styrols zu gelangen.

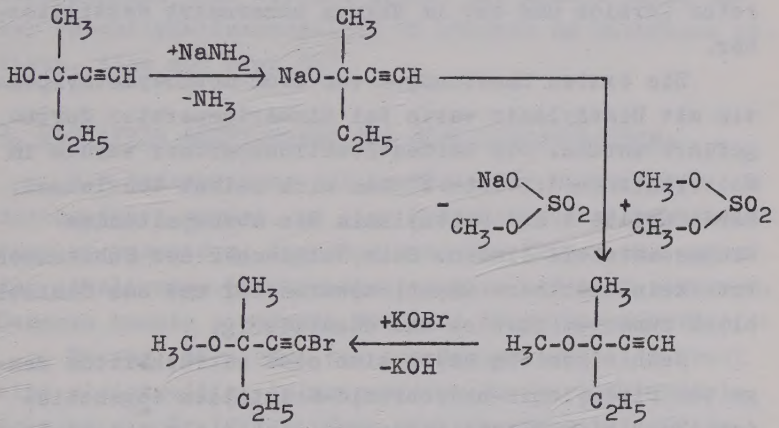
Es zeigte sich jedoch, dass die Spaltung nicht erst durch das zugesetzte Wasser erfolgte, sondern schon während der Reaktion, und zwar durch Wasser, das durch Abspaltung aus dem Brommethylpentinol und den Reaktionsprodukten entstand.

Durch Verwendung des 1-Brom-3-methoxy-3-methyl-pentin-(1) sollte die Abspaltung der tertiären Hydroxylgruppe vermieden werden. Es wurde erwartet, dass die Einführung der Äthergruppe das Molekül vor der Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen schützt.

I. Die Umsetzung von 1-Brom-3-methoxy-3-methyl-pentin-(1) mit Diäthylamin.

1. Gewinnung der Ausgangsprodukte und deren Umsetzung.

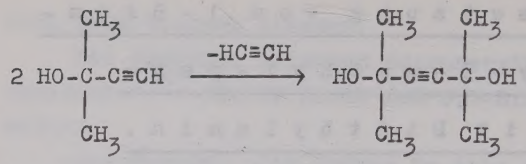
Das für die Umsetzung benötigte 1-Brom-3-methoxy-3-methyl-pentin-(1) liess sich über das 3-Methoxy-3-methyl-pentin-(1) aus 3-Methyl-pentin-(1)-ol-(3) erhalten:



Die Darstellung des Äthers gelang glatt nach R. Heilmann, R. Glénat und G. de Gaudemaris[8] (V1)[x]. Beim ersten Ansatz wurde neben der Ätherfraktion mit 42,5% Ausbeute eine höhersiedende Fraktion erhalten. Dabei dürfte es sich um ein Kondensationsprodukt des Methylpentinols handeln. Die Verbindung gab mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung keinen Niederschlag, enthielt also keinen Acetylen-Wasserstoff mehr. Heilmann und Mitarb. beobachteten die Entwicklung von Acetylen durch die Reaktion:

---

[x] Die Klammerausdrücke (V...) weisen auf die numerierten Versuche im Versuchsteil.



während der Alkoholat-Bildung. Sie untersuchten die Reaktion bei verschiedenen Reaktionszeiten und Temperaturen und konnten so die zum Teil schlechten Ausbeuten erklären.

Die Bromierung des Methoxymethylpentinols gelang nach Fr. Straus, L. Kollek und W. Heyn[9] glatt und in guter Ausbeute (V2). Das Brom-methoxymethylpentin bleibt auch nach mehrwöchigem Stehen bei Zimmertemperatur farblos und ist im Vakuum unzersetzt destillierbar.

Die ersten Umsetzungen von Brom-methoxymethylpentin mit Diäthylamin waren bei Zimmertemperatur durchgeführt worden. Die beiden Reaktionspartner wurden im Molverhältnis 1:2 vier Wochen sich selbst überlassen. Dabei sollte 1 Mol Diäthylamin den abzuspaltenden Bromwasserstoff binden. Beim Vermischen der Substanzen trat keine merkbare Reaktionswärme auf und das Gemisch blieb zunächst farblos und dünnflüssig.

Nach einem Tag hatte sich eine beträchtliche Menge von Diäthylamin-hydrobromid-Kristallen abgeschieden. Nach vier Wochen vermehrte sich die Kristallmenge nicht weiter, die Reaktion schien beendet zu sein.

Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther extrahiert. Dabei fiel Diäthylamin-hydrobromid sowie eine flüssige Phase an, die nach wässriger Aufarbeitung im wesentlichen aus /3-Methyl-/4-äthyl-acrylsäure-diäthylamid, $CH_3-C(C_2H_5)=CH-CO-N(C_2H_5)_2$, bestand. Die Bildung dieser bisher nicht sicher bekannten Verbindung wurde zuerst bei der Umsetzung von 1-Brom-3-methyl-pentin-(1)-ol-(3) mit Diäthylamin wahrscheinlich gemacht[5]. Die Strukturaufklärung wird später beschrieben.

Das Auftreten dieses Säureamids zeigte, dass auch die zum Schutz des tertiären Alkohols eingeführte

Äthergruppe das Molekül nicht vor der Spaltung bewahrt hatte.

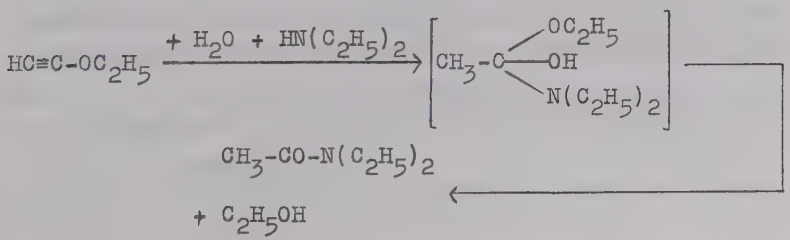
Die Aufarbeitung der Ätherphase durch doppelte Fraktionierung über die Ringspaltkolonne lieferte über die Hälfte des eingesetzten Brom-methoxymethylpentins unumgesetzt zurück. Die weiteren Fraktionen waren uneinheitlich und enthielten noch grössere Mengen Brom.

Um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erreichen, wurde ein neuer Ansatz bei höherer Temperatur durchgeführt (V3), nachdem Vorversuche ergeben hatten, dass das Reaktionsgemisch beim Erhitzen über mehrere Stunden fast farblos blieb. Der Ansatz wurde unter Feuchtigkeitsausschluss 60 Stunden am Rückfluss erhitzt, also auf etwa 56°.

2. Die erste Auftrennung des Reaktionsgemisches.

Die Aufarbeitung sollte möglichst wasserfrei durchgeführt werden, um eine Hydrolyse oder Hydratisierung zu vermeiden. Eine Spaltung des Äthers war unter den alkalischen Reaktionsbedingungen nicht zu erwarten. Dagegen konnte eventuell Methanol abgespalten werden.

Wasser wäre auch aus dem Grunde schädlich, weil eine gleichzeitige Anlagerung von Wasser und Diäthylamin an die Dreifachbindung möglich erscheint. Diese gleichzeitige Anlagerung von Wasser und sekundärem Amin an Acetylene wurde erstmalig 1954 von I.F. Arens und Th.R. Rix[10] beschrieben. Sie setzten Äthoxyacetylen mit Diäthylamin und Wasser unter Eiskühlung um. Die Reaktion war nach 2 1/2 Stunden beendet. Es waren Essigsäure-diäthylamid und Äthanol entstanden:



Zur wasserfreien Aufarbeitung der Reaktion von Brom-methoxymethylpentin mit Diäthylamin wurde das aus 2 flüssigen Phasen bestehende Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen mit Diäthyläther versetzt. Dabei schied sich etwas Diäthylamin-hydrobromid ab. Die obere Phase war ätherlöslich, die untere war in Äther unlöslich. Diese wurde 6 mal mit Äther extrahiert. Die Ätherphase V3,Ä und die ätherunlösliche Phase V3,U wurden getrennt weiterverarbeitet.

3. Die weitere Aufarbeitung.

A. Die ätherunlösliche Phase, Konstitutionsaufklärung des β-Methyl-β-äthyl-acrylsäure-diäthylamids.

Um die teils feste, teils flüssige ätherunlösliche Phase V3,U weiter aufzutrennen, wurde sie mit NaOH alkalisiert und ausgeäthert (V4). Die Bromwasserstoffsäure, die als Diäthylamin-hydrobromid vorgelegen hatte, blieb in der Lauge.

Aus der Ätherphase wurde durch Fraktionierung über die Ringspaltkolonne das β-Methyl-β-äthyl-acrylsäure-diäthylamid, $CH_3-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C}=CH-CO-N(C_2H_5)_2$, erhalten.

Die Analyse stimmte gut auf diese bisher nicht sicher nachgewiesene Verbindung, deren Auftreten bei der Umsetzung von Brommethylpentinol mit Diäthylamin wahrscheinlich gemacht worden war[5]. Die Identität der seinerzeit erhaltenen und der hier vorliegenden Verbindung ergibt sich durch die Analyse, den gleichen Siedepunkt und durch die Mischprobe der Reineckate.

Die Struktur wurde durch Analyse des Reineckates sowie durch Oxydation mit $KMnO_4$ aufgeklärt (V4a). Es bildete sich Butanon und Oxalsäure-mono-diäthylamid:

$$CH_3-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C}=CH-CO-N(C_2H_5)_2 \xrightarrow{+[O]} CH_3-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CO} + \underset{\underset{COOH}{|}}{CO-N(C_2H_5)_2}$$

B. Die ätherlösliche Phase.

a) Die Fraktionierung.

Bei Fraktionierung der Ätherphase über die Ringspaltkolonne blieb ein erheblicher Teil als verharzter Rückstand. Diese Zersetzungsprodukte machten eine saubere Fraktionierung unmöglich. Die Analysen der einzelnen Fraktionen, die zum Teil noch einige Prozente Brom enthielten, unterschieden sich nur wenig voneinander.

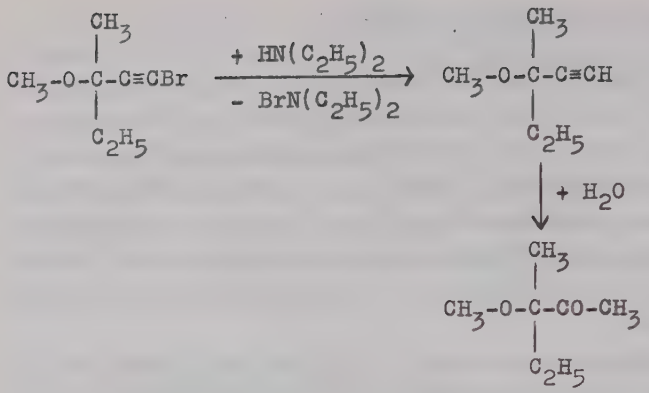
Reaktionen einzelner Fraktionen, wie Oxydation mit $KMnO_4$ oder Hydrolyse durch Kochen am Rückfluss mit wässriger KOH, führten zu keinen brauchbaren Ergebnissen. Hierbei wurde zunächst mit dem Vorhandensein einer Methoxygruppe im Molekül der untersuchten Basen gerechnet.

Die ätherische Phase wurde deshalb zunächst durch Destillation im Teilvakuum und schliesslich durch Hochvakuumdestillation gereinigt. Alle abdestillierten Anteile bis auf Diäthyläther und Diäthylamin wurden dann über die Ringspaltkolonne gegeben (V5). Die Fraktionierung gelang wesentlich besser als oben mit den ungereinigten Gemischen. Allerdings bestanden auch jetzt die einzelnen Fraktionen nicht aus einheitlichen Substanzen. Bis auf die letzten gaben alle eine positive Beilsteinreaktion.

b) Die ersten Fraktionen,

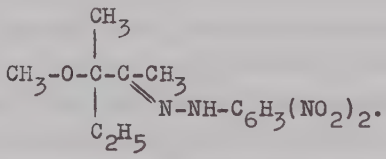
3-Methoxy-3-methyl-pentanon-(2).

Die ersten Fraktionen enthielten neben unumgesetztem Brom-methoxymethylpentin auch 3-Methoxy-3-methyl-pentanon-(2). Es bildet sich durch Hydratisierung aus dem Methoxymethylpentin, das durch doppelten Umsatz zwischen Brom-methoxymethylpentin und Diäthylamin entsteht:



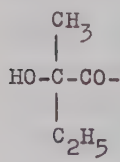
Das in geringer Menge erforderliche Wasser stammt aus der Luftfeuchtigkeit, die bei der Aufarbeitung nicht auszuschliessen ist. Das gebildete N-Bromdiäthylamin zersetzt sich zu Diäthylamin-hydrobromid.

Das Methoxymethylpentanon, das bisher nicht beschrieben wurde, bildete ein analysenreines 2,4-Dinitrophenylhydrazon (V7):



Zur Bestätigung dieses Derivates wurde aus Methoxymethylpentin durch Hydratisierung das Keton hergestellt (V11), dessen 2,4-Dinitrophenylhydrazon sich mit obigem durch Mischprobe als identisch erwies.

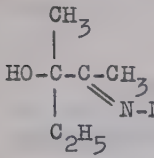
Das Methoxymethylpentanon bildete kein Semicarbazon (V12), im Gegensatz zu Oxymethylpentanon,



war (V33).

Eine weitere Fraktion, (V5,c), lieferte erst nach längerem Stehen der schwefelsauren Reaktionslösung ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon (V8), das sich als Oxymethyl-

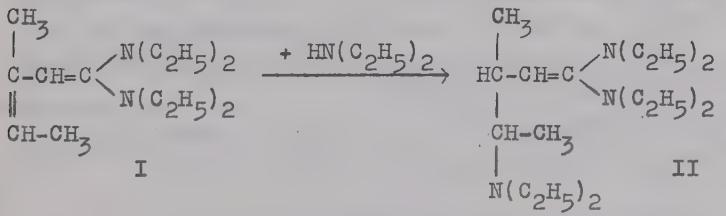
pentanon-2,4-dinitrophenylhydrazon,



$HO-C(CH_3)(C_2H_5)-C(CH_3)=N-NH-C_6H_3(NO_2)_2$, erwies. Auch hier dürfte ursprünglich das Methoxymethylpentanon vorgelegen haben, dessen Äthergruppe durch die saure Reaktionslösung gespalten wurde.

c) Die letzten Fraktionen, 1,1-Bis-diäthylamino-3-methyl-4-diäthylamino-penten-(1).

Die letzten beiden Fraktionen fielen in nur geringer Menge an. Die Analyse der letzten Fraktion stimmte gut auf das 1,1-Bis-diäthylamino-3-methyl-4-diäthylamino-penten-(1). Die Bildung liesse sich leicht erklären durch Addition von Diäthylamin an das 1,1-Bis-diäthylamino-3-methyl-pentadien-(1,3), das später beschrieben wird:



I

II

Die Substanz bildete ein Reineckat, das sich nicht umkristallisieren liess. Schon bei schonender Erwärmung in Äthanol zersetzte es sich.

Nach einigen Tagen hatte sich die Verbindung, die gleich nach der Destillation lediglich ein öliges Oxalat bildete, zum Teil zersetzt und bildete jetzt ein saures Diäthylaminoxalat, das durch Mischprobe identifiziert wurde. Die Zersetzung der Verbindung war also unter Abspaltung von Diäthylamin erfolgt.

Die Verbindung II bildete kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon. I dagegen bildete, wie später gezeigt wird, ein bzw. zwei 2,4-Dinitrophenylhydrazone.

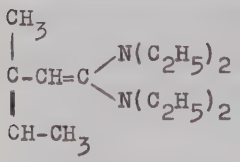
Alle hier aufgezeigten Eigenschaften sprechen für die Formel II.

d) Das 1,1-Bis-diäthylamino-3-methyl-penta=dien-(1,3) und dessen Konstitutionsaufklärung.

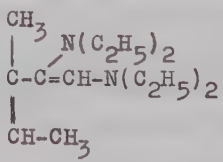
Die mittlere Fraktion V5,f stimmte in ihrer Analyse recht gut auf das 1,1-Bis-diäthylamino-3-methyl-pentadien-(1,3), $C_{14}H_{28}N_2$ (I). Die Eigenschaften und Reaktionen (V9) stimmten im wesentlichen auf die Verbindung I. Die 2,4-Dinitrophenylhydrazon-Bildung liess sich nach längeren Untersuchungen ebenfalls aufklären.

Um die Verbindung völlig halogenfrei und möglichst sauerstofffrei zu erhalten, wurden die mittleren Fraktionen V5,d-g vorsichtig über die stark verdünnte schwefelsaure Lösung gereinigt (V13). Ebenso wurde auch ein Teil des noch unfraktionierten, jedoch bereits durch Destillation im Teil- und Hochvakuum gereinigten Reaktionsgemisches V5,II über die schwefelsaure Lösung halogenfrei erhalten und fraktioniert (V14). Auch die hier erhaltenen Fraktionen deuteten in ihren Analysen auf die Formel I.

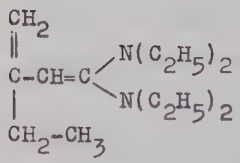
Aus der Summenformel ergaben sich ausser I noch drei weitere mögliche Formeln Ia, Ib,und Ic:



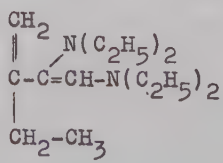
I



Ia



Ib



Ic

Die Verbindung I entspräche dem ω,ω-Bis-diäthyl=amino-styrol, $C_6H_5-CH=C(N(C_2H_5)_2)_2$, das bei der Um=setzung von Bromphenylacetylen mit Diäthylamin entstan=den war[5)6)].

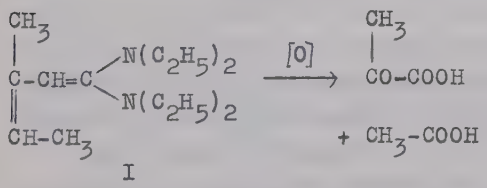
Zusätzlich zu der Doppelbindung in 1,2-Stellung, die der des ω,ω-Bis-diäthylamino-styrols entsprach, war bei I eine weitere Doppelbindung zu erwarten, da die Analyse auf eine sauerstofffreie Verbindung wies. Die Doppelbindung entsteht hier durch die Abspaltung der Äthergruppe, die wahrscheinlich als Methanol erfolgt.

Die Substanz ist bei Zimmertemperatur nur begrenzt haltbar und spaltet Diäthylamin ab. Sie ist in Wasser unlöslich, dagegen in stark verdünnter Schwefelsäure löslich.

Als einziges festes Derivat der unveränderten Ver=bindung konnte ein Reineckat mit sauberem Schmelzpunkt erhalten werden (V17), dessen Analyse gut stimmte.

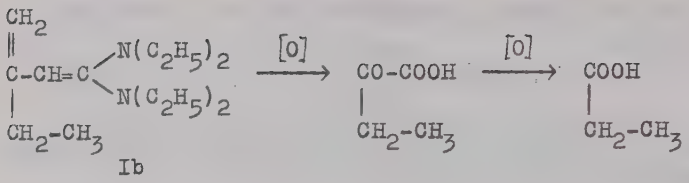
α) Die Oxydation.

1) In saurer Lösung entfärbte die Substanz wässrige $KMnO_4$-Lösung sofort. Während die Aufarbeitung der basischen Reaktionsprodukte der $KMnO_4$-Oxydation zu keinen eindeutigen Ergebnissen führte, konnte Essig=säure papierchromatographisch nachgewiesen werden (V15), deren Bildung aus Formel I zu erwarten war:



I

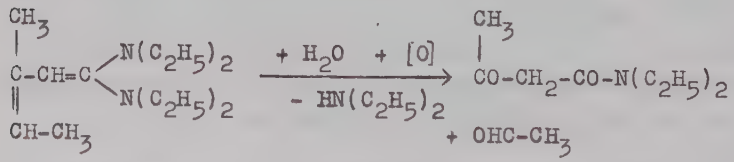
Propionsäure dagegen, wie sie aus Formel Ib oder Ic zu erwarten wäre, trat im Papierchromatogramm nicht auf:



Ib

2) Die Bildung von einem bzw. zwei 2,4-Dinitrophenylhydrazonen schien zunächst nicht mit der Strukturformel für I übereinzustimmen. In schwefelsaurer alkoholischer Lösung war ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon entstanden, das als Derivat des Acetaldehyds identifiziert werden konnte (V18). Sowohl die Farbreaktion nach Heyl[12] als auch die Analyse stimmten auf diese Verbindung. Der Vergleich der Schmelzpunkte war nicht ganz befriedigend, da das Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon verschiedene Schmelzpunkte zeigt.

Die Bildung des Acetaldehyds aus der Verbindung I erklärt sich durch eine Oxydation der Doppelbindung in 3,4-Stellung, die in der sauren 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung durch Luftsauerstoff erfolgt. Gleichzeitig wird durch Hydrolyse unter Abspaltung von Diäthylamin die Säure-Amid-Gruppe des Acetessigsäure-diäthylamids gebildet:



Um auch die Bildung des Acetessigsäure-diäthylamids sicherzustellen, mussten dessen Eigenschaften, besonders die des 2,4-Dinitrophenylhydrazons, bekannt sein. Die Angaben von G.Ed. Utzinger[13] über den Schmelzpunkt des Acetessigsäure-diäthylamid-2,4-dinitrophenylhydrazons erschienen recht unsicher.

Die Darstellung des Acetessigsäure-diäthylamids nach G.Ed. Utzinger[13] durch Einleiten von dampfförmigem Diäthylamin in siedenden Essigester gelang glatt (V20).

Das Acetessigsäure-diäthylamid bildete in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon, das jedoch erst bei Wasserzusatz zunächst ölig ausfiel (V22). Nach einem Tag war es kristallin und war nach Umkristallisation analysenrein mit sauberem Schmelzpunkt.

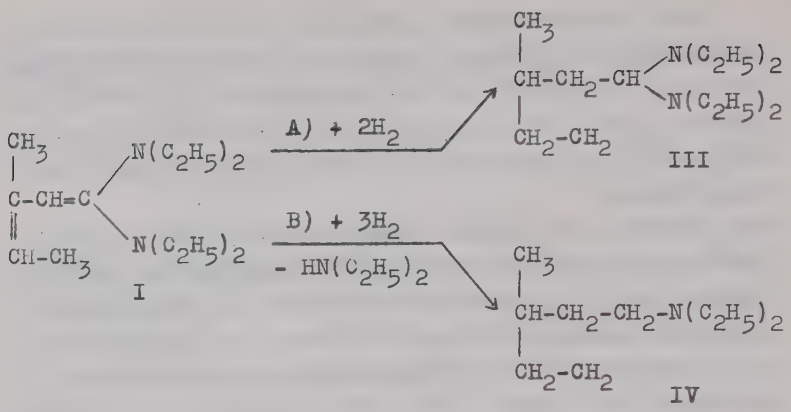
Nachdem der genaue Schmelzpunkt vorlag und festgestellt worden war, dass das Acetessigsäure-diäthylamid-2,4-dinitrophenylhydrazon erst bei Wasserzusatz ausfällt, konnte auch sein Auftreten bei der Umsetzung von I mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin sichergestellt werden.

Bei einer neuen Umsetzung (V23) fiel aus der Mutterlauge des Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazons durch Zugabe von Wasser viel Niederschlag, der aus wenig Äthanol umkristallisiert und dann mit 20%iger Schwefelsäure erhitzt wurde. Es hatte sich gezeigt, dass das Acetaldehyd-Derivat schneller hydrolysiert wird als das Acetessigsäure-diäthylamid-Derivat, und dass sich der Acetaldehyd aus der heissen Lösung verflüchtigt. Auf diese Weise gelang es, das Acetessigsäure-diäthylamid-2,4-dinitrophenylhydrazon rein zu erhalten und durch Mischprobe zu identifizieren.

β) Die Hydrierung.

Zum weiteren Nachweis der Doppelbindung in I diente die katalytische Hydrierung (V24). Dabei wurde Dioxan als wasserfreies Lösungsmittel benutzt, um eine Hydrolyse zu vermeiden, wie sie bei der Hydrierung von ω,ω-Bis-diäthylamino-styrol in 96%igem Äthanol zum Teil stattgefunden hatte[5].

Die Verbindung I sollte entweder 2 oder 3 Mole Wasserstoff aufnehmen unter Bildung des gesättigten Mono- oder Bis-diäthylamins:

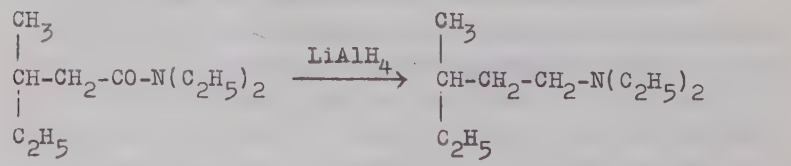


Bei der Hydrierung des ω,ω-Bis-diäthylamino-styrols hatte sich das der Verbindung IV entsprechende Mono-Amin gebildet.

Die Hydrierung von I erfolgte mit PtO_2 nach Adams. Die Wasserstoffaufnahme betrug zwischen 87 und 89%, berechnet für 3 H_2. Sie wies befriedigend auf die Formel I oder Ia hin. Die Untersuchung des Hydriergemisches zeigte, dass Diäthylamin abgespalten worden war. Durch Fällung als saures Diäthylamin-oxalat wurden 64% des bei der Hydrierung zu IV gebildeten Diäthylamins gefunden.

Die weitere Aufarbeitung lieferte eine Base, deren Analyse genau auf das 1-Diäthylamino-3-methyl-pentan (IV) stimmte. Als einziges Derivat konnte ein gut kristallisierendes Reineckat erhalten werden.

Um die Verbindung IV, die bisher nicht beschrieben ist, zu identifizieren, musste sie auf anderem Wege hergestellt werden. 3-Methyl-n-valeriansäure-diäthylamid[18] konnte mit Lithiumalanat zum 1-Diäthylamino-3-methyl-pentan reduziert werden (V26-V29):



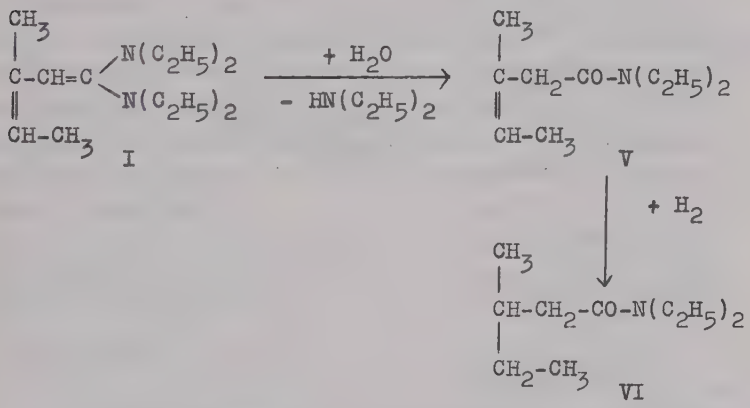
Das 1-Diäthylamino-3-methyl-pentan bildete ein

Reineckat (V30), das mit dem aus dem Amin IV des Hydriergemisches erhaltenen identisch war.

Die Ergebnisse beweisen, dass die Hydrierung nach Weg B verlaufen ist.

γ) Die Hydrolyse und Hydrierung.

Die vorsichtige Hydrolyse der Base I durch mehrtägiges Rühren in 96%igem Äthanol mit Palladium/Kohle-Katalysator (V32) führte zu einer Substanz, deren Analyse auf das noch nicht beschriebene 3-Methyl-penten-(3)-säure-diäthylamid (V) deutete. Wurde gleich anschliessend hydriert (V31), so erfolgte eine Wasserstoffaufnahme von 98%, berechnet auf 1 Mol H_2:

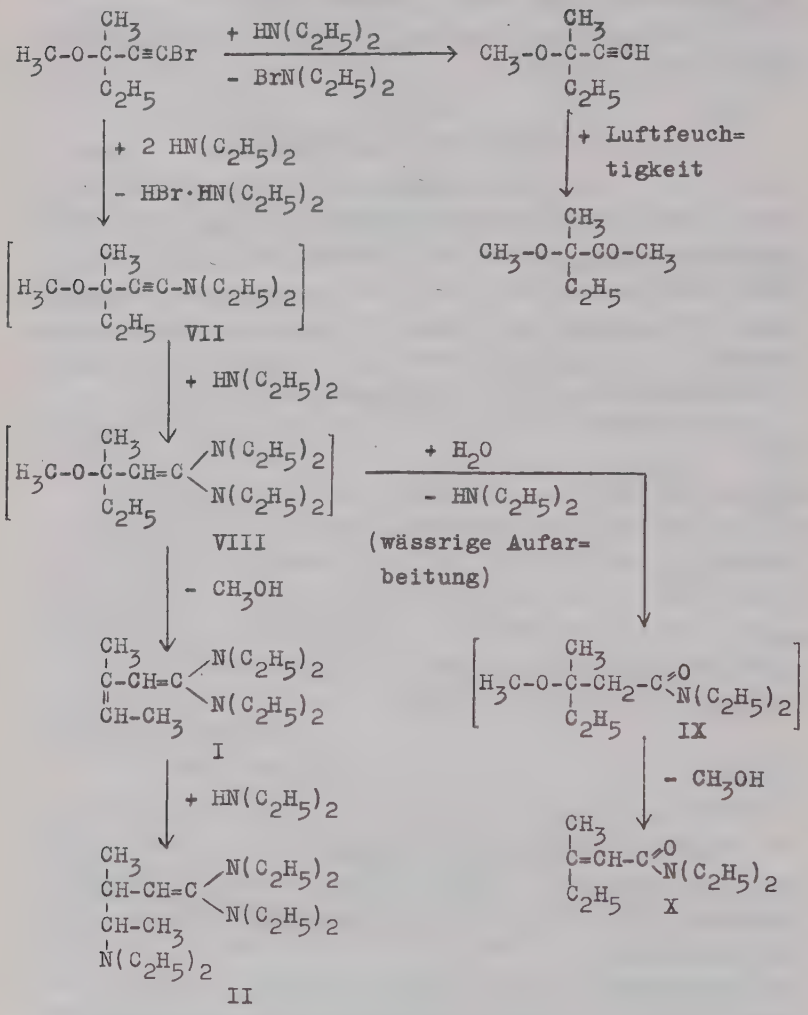


Wurde I dagegen nicht gesondert vor der Hydrierung hydrolysiert, sondern gleich in 96%igem Äthanol hydriert, so erfolgte die Hydrierung gleichzeitig mit der Hydrolyse.

Das β-Methyl-n-valeriansäure-diäthylamid VI wurde durch Mischprobe der Reineckate identifiziert. Seine Bildung ist mit der Struktur I, nicht jedoch mit Ia vereinbar.

Die Oxydation, Hydrierung und Hydrolyse beweisen die Konstitution des 1,1-Bis-diäthylamino-3-methyl-pentadien-(1,3), Formel I.

4. Das Reaktionsschema.



Die Bildung des 1,1-Bis-diäthylamino-3-methyl-pentadien-(1,3) (I) aus 1-Brom-3-methoxy-3-methyl-pentin-(1) und Diäthylamin kann so erklärt werden, dass zunächst durch doppelte Umsetzung das 1-Diäthylamino-3-methoxy-3-methyl-pentin-(1) (VII) entsteht. Dieses nicht gefasste Zwischenprodukt VII lagert ein weiteres Molekül Diäthylamin an in Analogie zum ω-Diäthylamino-

phenylacetylen, dessen durch das Amin sehr reaktionsfreudige Acetylengruppe sofort Diäthylamin anlagert[7]. Es entsteht das Zwischenprodukt VIII, das durch Methanolabspaltung das konjugierte System von I ausbildet.

Durch Anlagerung von Diäthylamin an I entsteht das 1,1-Bis-diäthylamino-3-methyl-4-diäthylamino-penten-(1) (II).

Das 3-Methoxy-3-methyl-pentin-(1) bildet sich durch doppelten Umsatz zwischen 1-Brom-3-methoxy-3-methyl-pentin-(1) und Diäthylamin. Durch Luftfeuchtigkeit entsteht daraus das 3-Methoxy-3-methyl-pentanon-(2).

Die Entstehung des α-Methyl-β-äthyl-acrylsäure-diäthylamids (X) aus der ätherunlöslichen Phase des Reaktionsgemisches wird so erklärt, dass ein Teil von VIII als Hydrobromid ätherunlöslich ausgefallen war. Bei wässriger Aufarbeitung erfolgt zunächst Hydrolyse zum Amid IX, worauf nunmehr durch Methanolabspaltung das konjugierte System des substituierten Acrylsäureamids X entsteht.

II. Die Umsetzung von 1-Brom-3-methyl-pentin-(1)-ol-(3) mit Piperidin, die Reaktionsprodukte und das Reaktionsschema.

Bei früheren Untersuchungen über die Umsetzung von 1-Brom-3-methyl-pentin-(1)-ol-(3),

HO-C(CH$_3$)(C$_2$H$_5$)-C≡CBr, mit Piperidin war das Reaktionsgemisch wässrig auf die erwarteten basischen Substanzen aufgearbeitet worden[5]. Durch Fraktionierung konnte lediglich aus der Wasserphase eine einheitliche Fraktion erhalten werden, die als

/β-Methyl-/γ-äthyl-acrylsäure-piperidid wahrscheinlich gemacht worden war. Die Konstitution dieser Verbindung konnte jetzt durch Oxydation mit $KMnO_4$ bewiesen werden (V35). Es entstand Butanon und Oxalsäure-mono-piperidid.

Bei der jetzt erneut durchgeführten Umsetzung wurde wasserfrei aufgearbeitet, um die Spaltungsreaktionen durch das Wasser zu vermeiden. Jedoch zeigte sich, dass nicht erst durch die wässrige Aufarbeitung Wasser herangebracht wurde, sondern dass dieses schon bei der Umsetzung durch Abspaltung der tertiären Hydroxylgruppe entsteht.

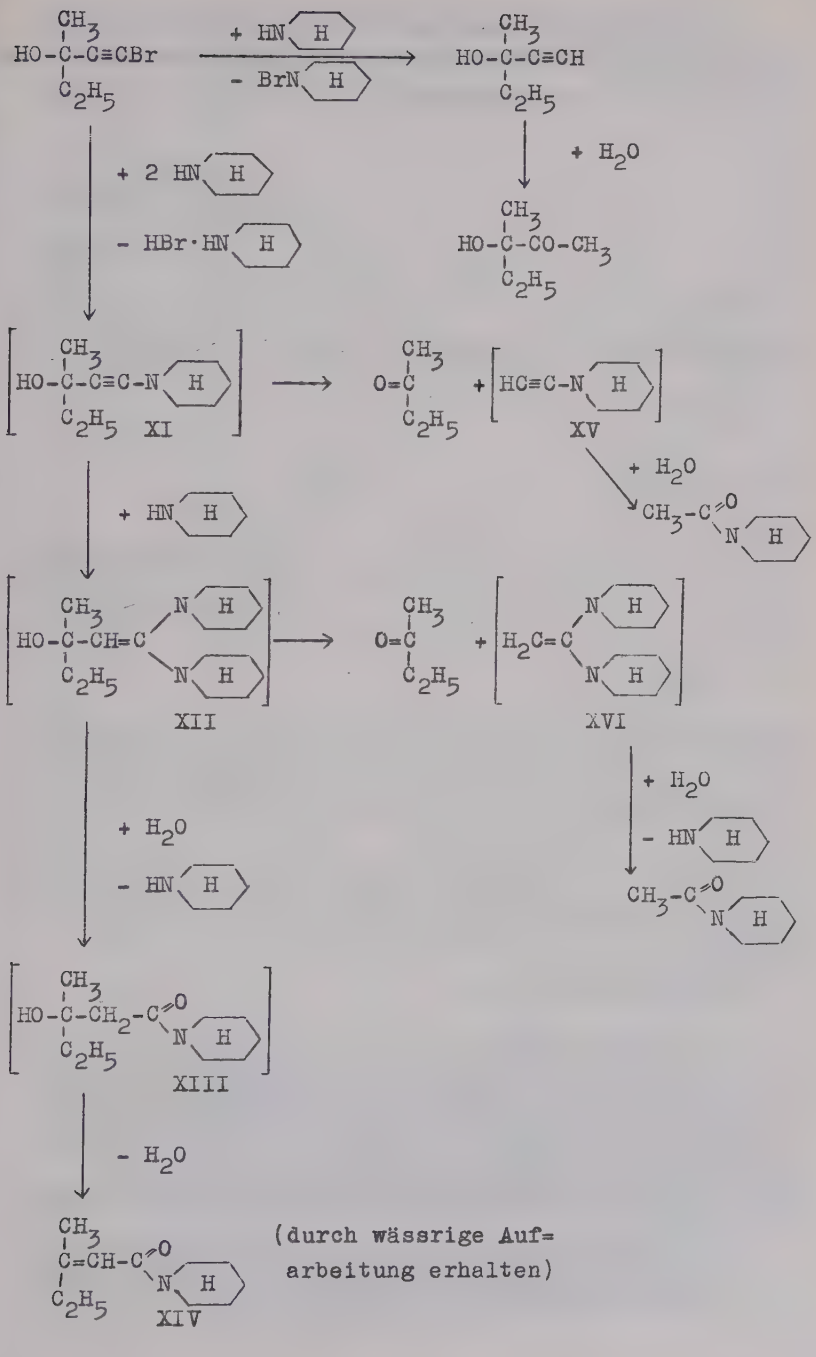
So wurden jetzt (V33) bei der Aufarbeitung ohne Wasserzusatz Butanon, Methylpentinol und Methylpentanolon als leichter siedende neutrale Verbindungen erhalten. Aus dem höher siedenden Gemisch V33,R konnte lediglich Essigsäurepiperidid rein erhalten werden.

Die Bildung von Butanon lässt sich so erklären, dass zunächst durch doppelte Umsetzung zwischen Brommethylpentinol und Piperidin das nicht gefasste Pentin-Amin XI entsteht (Reaktionsschema s. S. 23). Dieses kann durch Aufspaltung Butanon und Piperidino-äthin (XV) bilden, welches zu Essigsäurepiperidid hydratisiert wird.

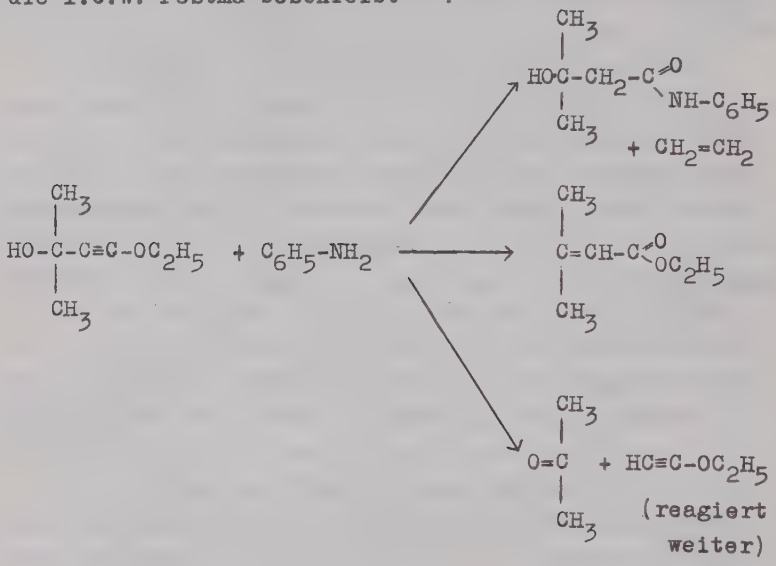
XI lagert leicht Piperidin an unter Bildung von XII, das durch Aufspaltung ebenfalls Butanon bildet sowie das Dipiperidino-äthen XVI, aus dem durch Hydrolyse das Essigsäurepiperidid entsteht.

Das /β-Methyl-/γ-äthyl-acrylsäure-piperidid XIV bildet sich aus XII, das zum Amid XIII hydrolysiert wird, welches dann unter Wasserabspaltung das konjugierte System des substituierten Acrylsäureamids XIV ausbildet. XIV liegt im Reaktionsgemisch als Hydrobromid vor, sodass es in der Wasserphase gefunden wird. Möglicherweise hat auch XII z.T. als Hydrobromid vorgelegen und ging erst durch die wässrige Aufarbeitung in XIV über.

Das Methylpentinol entsteht durch doppelte Umsetzung zwischen Brommethylpentinol und Piperidin. Durch Hydratisierung bildet sich daraus das Methylpentanolon.


+ HN H
- BrN H
+ 2 HN H
- HBr·HN H
+ H_2O
XI
XV
XII
XVI
XIII
XIV
(durch wässrige Auf=
arbeitung erhalten)

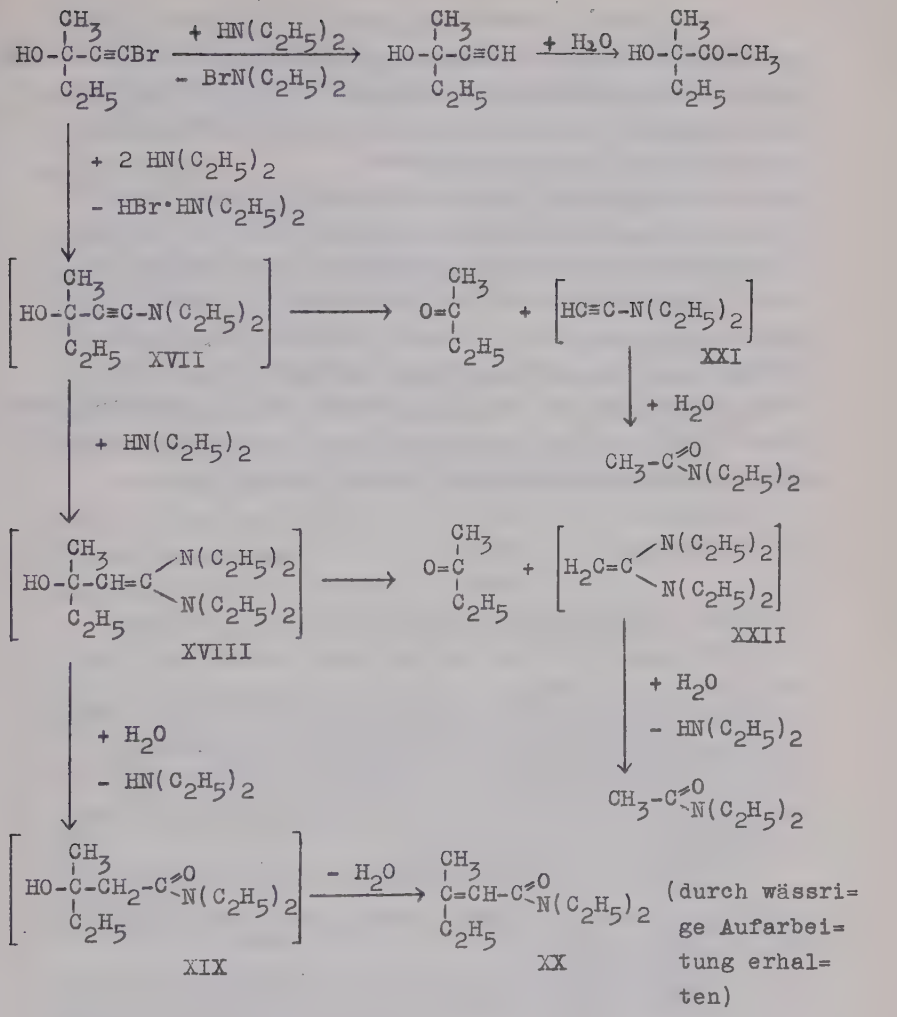
Es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Umsetzung von Äthoxy-methyl-butinol mit Anilin, die I.C.W. Postma beschreibt[15]:



III. Die Umsetzung von 1-Brom-3-methyl-pentin-(1)-ol-(3) mit Diäthylamin, die Reaktionsprodukte und das Reaktionsschema.

Für diese Umsetzung gilt das Gleiche wie für die mit Piperidin. Auch hier wurde bei wasserfreier Aufarbeitung Butanon, Methylpentinol und Methylpentanolon gefunden sowie Essigsäurediäthylamid, während sich die weiteren Substanzen durch Destillation nicht trennen liessen.

Das Reaktionsschema entspricht dem der Umsetzung von Brommethylpentinol mit Piperidin:



Das Methylpentanolon entsteht durch Hydratisierung von Methylpentinol, das durch doppelten Umsatz zwischen Brommethylpentinol und Diäthylamin entsteht.

Die Bildung des Butanons wird so erklärt, dass zunächst durch doppelte Umsetzung das nicht gefasste Pentin-Amin XVII entsteht. Dieses kann durch Aufspaltung Butanon bilden sowie Diäthylamino-äthin (XXI), das zum Essigsäurediäthylamid hydratisiert wird.

XVII lagert in Analogie zum ω-Diäthylamino-phenyl-acetylen[7] leicht Diäthylamin an unter Bildung von XVIII, das durch Aufspaltung ebenfalls Butanon bildet sowie Diäthylamino-äthen (XXII), aus dem durch Hydrolyse Essigsäurediäthylamid entsteht.

Das β-Methyl-β-äthyl-acrylsäure-diäthylamid XX bildet sich aus XVIII, das zunächst zum Amid XIX hydrolysiert wird, welches dann unter Wasserabspaltung das konjugierte System des substituierten Acrylsäureamids XX ausbildet. X X liegt im Reaktionsgemisch als Hydrobromid vor, sodass es in der Wasserphase gefunden wird. Auch hier ist die Möglichkeit nicht auszuschliessen, dass XVIII z.T. als Hydrobromid vorlag und erst durch die wässrige Aufarbeitung das Amid XX bildete.

Zusammenfassung.

Am Beispiel des ω-Bromphenylacetylens war gezeigt worden, dass nicht nur Substitution des Bromatoms durch Diäthylamin eintrat, sondern dass sich überschüssiges Amin leicht unter Bildung des ω,ω-Bis-diäthylamino-styrols addiert.

Es sollte jetzt festgestellt werden, ob analoge Reaktionen auch an einem ω-bromierten tertiären Acetylenalkohol ablaufen.

Durch Umsetzung von 1-Brom-3-methyl-pentin-(1)-ol-(3) mit Diäthylamin und Piperidin entstanden neben Butanon, Methylpentinol, Methylpentanolon, Essigsäurediäthylamid bzw. -piperidid das β-Methyl-β-äthyl-acrylsäure-diäthylamid und -piperidid, deren Kostitutionen durch Oxydation bewiesen wurden.

Demnach hatte zum Teil die gewünschte Reaktion stattgefunden, wobei jedoch durch Abspaltung von Wasser dieses das Endprodukt zum Säureamid hydrolysiert hatte. Daneben waren aber auch Kohlenstoff-Kohlenstoff-

Bindungen aufgespalten worden.

Um die Abspaltung von Wasser zu vermeiden, wurde jetzt der Äther des tertiären Acetylenalkohols, das 1-Brom-3-methoxy-3-methyl-pentin-(1) mit Diäthylamin umgesetzt.

Es bildete sich das 1,1-Bis-diäthylamino-3-methyl-pentadien-(1,3). Die Konstitution wurde durch Oxydation, Hydrierung und gleichzeitige Hydrolyse und Hydrierung aufgeklärt.

Daneben entstanden 3-Methoxy-3-methyl-pentanon-(2), dessen Konstitution bewiesen wurde, sowie 3-Methoxy-3-methyl-pentin-(1) und vermutlich 1,1-Bis-diäthylamino-3-methyl-4-diäthylamino-penten-(1).

Die zur Beweisführung benötigten Verbindungen, das 1-Diäthylamino-3-methyl-pentan und das 3-Methoxy-3-methyl-pentanon-(2) sowie deren zum Vergleich herangezogenen Derivate wurden synthetisiert.

Der Schutz der Hydroxylgruppe durch Verätherung hatte eine Wasserabspaltung und deren Folgen verhindert. Die Kohlenstoffkette war erhalten geblieben, wobei, allerdings unter Abspaltung von Methanol, das gewünschte ω,ω-Bis-diäthylamino-Derivat entstanden war.

Durch eine teilweise wässrige Aufarbeitung bildete sich wie oben bei den Reaktionen des nicht verätherten Alkohols das β-Methyl-β-äthyl-acrylsäure-diäthylamid.

Für die Reaktionsverläufe sowie für die bei wässriger und wasserfreier Aufarbeitung entstehenden Folgeprodukte werden Reaktionsschemata aufgestellt.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s .

1) J. Bode,
Liebigs Ann. Chem. 267, 286 (1892).

2) F. Klages und E. Drerup,
Liebigs Ann. Chem. 547, 65 (1941).

3) R. Truchet,
Ann. Chimie (10) 16, 309 (1931).

4) Fr. Moulin,
Helv. chim. Acta 34, 2416 (1951).

5) W. Block,
Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1959.

6) V. Wolf und W. Block,
Liebigs Ann. Chem. 637, 119 (1960).

7) V. Wolf und F. Kowitz,
Liebigs Ann. Chem. 638, 33 (1960).

8) R. Heilmann, R. Glénat und G.de Gaudemaris,
Bull. Soc. chim. (5) 19, 284 (1952).

9) Fr. Straus, L. Kollek und W. Heyn,
Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1868 (1930).

10) I.F. Arens und Th.R. Rix,
Pr. Akad. Amsterdam 57B, 270 (1954).

11) O. Wallach,
Liebigs Ann. Chem. 214, 270 (1882).

12) K.H. Bauer,
Die organische Analyse, Akademische Verlagsge=
sellschaft Becker u. Erler Kom.-Ges.,
Leipzig 1945, S. 190.

13) G.Ed. Utzinger,
Helv. chim. Acta 35, 1359 (1952).

14) M. Montagne,
Compt. rend. 192, 1111, 4/5, (1931).

15) I.C.W. Postma,
Pr. Akad. Amsterdam 58, 131 (1955).

16) R.L. Shriner, R.C. Fuson und D.Y. Curtin,
The Systematic Identification of Organic Compounds, 4. Aufl., Wiley & Sons, New York 1956, S. 111.

17) H. Staudinger, J. Becker und H. Hirzel,
Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1991 (1916).

18) N. Maxim,
Bulet. soc. chim. Romania 10, 97 (1928)
[C. 1929 I, 2161].

19) G.F. Hennion, R.B. Davis und D.L. Maloney,
J. Amer. chem. Soc. 71, 2814 (1949).

20) J.R. Hickman und J. Kenyon,
J. chem. Soc. (London), 1955, 2051.

21) O. Wallach, und F. Lehmann,
Liebigs Ann. Chem. 237, 248 (1887).

Versuchsteil.

V 1. Darstellung von 3-Methoxy-3-methyl-pentin-(1)[8].

80g $NaNH_2$-Suspension (50%ig in Benzol) wurden dreimal mit je 50ml abs. Äther geschüttelt und dekantiert, um das $NaNH_2$ möglichst benzolfrei zu erhalten.

Das $NaNH_2$ wurde mit 800ml abs. Äther in einen 2 Liter-Dreihalskolben gegeben, der mit einem Rührer, einem Rückflusskühler und einem Tropftrichter ausgerüstet war.

Unter Wasserkühlung wurden innerhalb von 1 1/2 Stunden 70g 3-Methyl-pentin-(1)-ol-(3), gelöst in 200ml abs. Äther, zugetropft. Darauf wurde erhitzt und innerhalb einer Stunde etwa 660ml Äther sowie NH_3 abdestilliert. Das Gemisch blieb fast farblos.

Es wurden 1000ml abs. Äther zugegeben und darauf innerhalb einer Stunde unter Wasserkühlung eine Lösung von 150g Dimethylsulfat in 40ml abs. Äther zugetropft. Das Gemisch war jetzt sehr teigig und liess sich kaum noch rühren. Es war fast farblos.

Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde am Rückfluss erhitzt, darauf abgekühlt und mit 600ml Eiswasser behandelt. Die beiden Phasen wurden getrennt, die Wasserphase zweimal ausgeäthert, der Äther zur Ätherphase gegeben und von dieser wurde der Äther weitgehend abdestilliert. Der Rückstand wurde 20 Minuten mit 100ml 15%iger K_2CO_3-Lösung am Rückfluss erhitzt.

Die Phasen wurden getrennt, die wässrige zweimal ausgeäthert und der Äther nach dem Trocknen über Na_2SO_4 abdestilliert. Der Rückstand wurde über die Ringspaltkolonne fraktioniert.

Nach einem Vorlauf von 2ml gingen 46g 3-Methoxy-3-methyl-pentin-(1) mit einem Sdp.106° über. Die Ausbeute betrug 58%. Zum Schluss der Fraktionierung fiel der Sdp.. Es trat Zersetzungsgeruch auf, und das Destil-

lat zeigte saure Reaktion. Die Fraktionierung wurde abgebrochen. Es blieb ein zersetzter Rückstand von 23g.

V 2. Darstellung von 1-Brom-3-methoxy-3-methyl-pentin-(1)[9].

48g KOH wurden in 240ml Wasser gelöst und bei 0° unter Rühren tropfenweise mit 8ml Brom versetzt.

250ml dieser Hypobromit-Lösung wurden mit 17g 3-Methoxy-3-methyl-pentin-(1) (V1) versetzt und auf der Maschine geschüttelt. Nach 20 Minuten hatte sich die organische Phase am Boden gesammelt, das Methoxymethylpentin war also schon weitgehend bromiert worden.

Nach 3-stündigem Schütteln wurde das Reaktionsgemisch ausgeäthert, die Ätherphase über Na_2SO_4 getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Er ging ohne Vorlauf einheitlich bei einem Sdp.$_{12}$ 52° farblos über. Die Ausbeute betrug 23,7g (82%).

1-Brom-3-methoxy-3-methyl-pentin-(1), $C_7H_{11}BrO$ (191,1)

Ber	C 44,00	H 5,80	Br 41,82
Gef	" 43,71	" 5,83	" 41,58

V 3. Umsetzung von 1-Brom-3-methoxy-3-methyl-pentin-(1) mit Diäthylamin.

156g Brommethoxymethylpentin (V2) wurden bei Z.T. mit 180g über KOH getrocknetem und frisch destilliertem Diäthylamin versetzt (Molverhältnis 1:3). Beim Vermischen blieb das Gemisch farblos und erwärmte sich nicht. Es wurde 60 Stunden am Rückfluss erhitzt, wobei ein Trockenrohr das Eindringen von Feuchtigkeit verhindern sollte. Nach 4-stündigem Erhitzen hatten sich Kristalle abgeschieden. Nach einem Tag bestand das Gemisch aus zwei flüssigen Phasen; die Kristalle hatten sich in der unteren Phase gelöst.

Nach dem Abkühlen wurde das aus zwei flüssigen Phasen bestehende gelbliche Reaktionsgemisch mit abs.

Äther versetzt. Die obere Phase, die in Äther weitgehend löslich war, trübte sich. Es fielen Kristalle aus, die sich zunächst in der unteren Phase, die wasserlöslich war, lösten. Bei weiterer Ätherzugabe lösten sich die Kristalle nicht mehr.

Das Gemisch wurde über Nacht im Eisschrank gehalten. Die Ätherphase, die bei weiterer Ätherzugabe keine Trübung mehr zeigte, wurde abdekantiert und die untere Phase noch 6 mal mit Äther ausgeschüttelt. Der letzte Äther war fast farblos. Die Ätherphase wurde sorgfältig über Na_2SO_4 getrocknet (1000ml, V3,Ä). Die untere Phase war teils flüssig, teils kristallin (V3,U).

V 4. Aufarbeitung von V3,U.

V3,U wurde mit 10%iger NaOH alkalisiert und ausgeäthert. Es schied sich eine rotbraune alkali- und ätherunlösliche (bzw. in Äther sehr wenig lösliche) Phase ab. Diese löste sich fast farblos in verd. HCl und in verd. HNO_3. Mit $AgNO_3$ schied sich in salpetersaurer Lösung viel gelblicher Niederschlag ab.

Nach dem Trocknen der Ätherphase wurden bei einer Badtemperatur von 100° Äther und Diäthylamin weitgehend entfernt. Der Rückstand wurde destilliert:

Fraktion a	$Sdp._{12}$	90-110°	0,5g
Fraktion b	$Sdp._{12}$	110-114°	11,2g
Rückstand	flüssig, rotbraun		3,2g

Die Fraktion b war schwach gelblich gefärbt, zeigte basische Reaktion und gab positive Beilsteinreaktion. Die zuletzt übergehenden Anteile waren halogenfrei.

Zur Reinigung wurde die Fraktion b über die Ringspaltkolonne gegeben:

1. Fraktion	$Sdp._{11}$	104-111°	0,9g	
2. Fraktion	$Sdp._{11}$	111-113°	2,8g	
3. Fraktion	$Sdp._{11}$	113°	5,9g	(V4,3.Fr.)
Rückstand			2,0g	

β-Methyl-β-äthyl-acrylsäure-diäthylamid,
$C_{10}H_{19}NO$ (169,3)

Ber	C 70,96	H 11,32	N 8,30	
Gef	" 72,15	" 11,67	" 9,88	(2.Fraktion)
Gef	" 71,16	" 11,24	" 9,19	(3.Fraktion)

Die 2.Fraktion gab mit einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Schwefelsäure, Äthanol und Wasser eine geringe Fällung. Die 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Reagenzlösung wurde für alle weiteren Versuche, wenn nicht anders angegeben, wie folgt bereitet[16]: 3g 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden in 15ml konz. H_2SO_4 gelöst. Diese Lösung wurde unter Rühren zu einer Mischung von 20ml Wasser und 70ml 96%igem Äthanol gegeben. Der Äthanol war aldehydfrei.

Die 3.Fraktion gab mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin keine Fällung. Sie war fast farblos, halogenfrei, reagierte basisch und gab mit einer Lösung von wasserfreier Oxalsäure in Äther keinen Niederschlag. Sie war löslich in Petroläther, Benzol, Äther, Methanol und sehr verdünnter HCl, unlöslich in Wasser. In verd. HCl gelöst gab sie ein Reineckat.

Zur Darstellung des Reineckates wurden 1g der 3.Fraktion in 10ml verd. HCl gelöst und mit einer Lösung von 3g Reineckesalz in 130ml Wasser versetzt. Es fiel ein kristalliner Niederschlag, der abgesaugt wurde. Zur Umkristallisation wurde er 3 mal je 3 Minuten mit Wasser von 50° extrahiert. Die letzte Extraktion war trübe und kristallisierte nicht. Die ersten beiden waren klar und wurden sofort in Eiswasser gekühlt. Es schied sich ein roter kristalliner Niederschlag ab, der im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 getrocknet wurde (V4,R). Ausbeute: 0,5g. Schmp. 99°.

β-Methyl-β-äthyl-acrylsäure-diäthylamid-Reineckat,
$C_{14}H_{26}CrN_7OS_4$ (488,7)

Ber	C 34,41	H 5,36	Cr 10,64	N 20,07	S 26,24
Gef	" 34,16	" 5,80	" 10,6	" 19,96	" 25,90

V 4a. $KMnO_4$-Oxydation von α-Methyl-β-äthyl-acrylsäure-diäthylamid.

Eine Probe α-Methyl-β-äthyl-acrylsäure-diäthylamid wurde schnell mit einem Überschuss von 3%iger $KMnO_4$-Lösung, die 1% Na_2CO_3 enthielt, versetzt. Es wurde vom Braunstein abfiltriert und die Lösung ausgeäthert. Die Ätherphase bildete ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Schmp. 110° (aus Äthanol). Mischschmelzpunkt mit Butanon-2,4-Dinitrophenylhydrazon (Schmp.111°) =110°.

Die ausgeätherte Lösung wurde mit verd. H_2SO_4 angesäuert und ausgeäthert. Die Ätherphase wurde getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand kristalisierte nach einigen Tagen. Schmp. 98° (aus Äther). (Lit. Schmp. 99-101°)[11].

Oxalsäure-mono-diäthylamid, $C_6H_{11}NO_3$ (145,2)
Ber N 9,65
Gef " 9,77

V 5. Aufarbeitung von V3,Ä.

Aus 850ml der trockenen Ätherphase V3,Ä wurden unter Normaldruck der Äther und ein Teil des Diäthylamins abdestilliert. Darauf wurde im Vakuum destilliert. Bei einer Badtemperatur von 90° gingen 7,5g über (V5,I), Sdp.$_{12}$ bis 74°. Der Rückstand von 100ml wurde im Hochvakuum destilliert. In der eisgekühlten Falle sammelten sich 70g, die zuerst farblos, dann gelblich und schliesslich stark gelb gefärbt übergingen. In der Tiefkühlfalle sammelten sich 3,1g einer basischen, halogenhaltigen Flüssigkeit, die in verd. HCl zum Teil löslich war. Als Rückstand blieb wenig braune Schmiere.

Das Destillat wurde mit V5,I vereinigt zu V5,II.

39,5g V5,II wurden über die RingspaltkolonneFraktioniert.

V5,a	$Sdp._{12}$	52	-73,5°	3,7g
V5,b	$Sdp._{0,01}$	36	-39,5°	1,3g
V5,c	$Sdp._{0,01}$	39,5	-46,5°	3,2g
V5,d	$Sdp._{0,01}$	46,5	-65,5°	3,3g
V5,e	$Sdp._{0,01}$	65,5	-71°	5,0g
V5,f	$Sdp._{0,01}$		71°	8,7g
V5,g	$Sdp._{0,05}$	77	-73,5°	6,8g
V5,h	$Sdp._{0,1}$	111	-113°	0,5g
V5,i	$Sdp._{0,1}$	113	-114°	2,0g

Es blieb kein Rückstand. In der Tiefkühlfalle sammelte sich 1g einer basischen, halogenhaltigen Flüssigkeit.

Die Fraktionen V5,a bis V5,g zeigten positive, V5,h und V5,i negative Beilsteinreaktion.

V5,c: Gef C 71,09 H 12,38 N 9,19 Br 1,0

V5,f: 1,1-Bis-diäthylamino-3-methyl-pentadien-(1,3), $C_{14}H_{28}N_2$ (224,4)

Ber C 74,94 H 12,58 N 12,49
Gef " 73,74 " 12,27 " 11,56 Br 0,6

V5,i: 1,1-Bis-diäthylamino-3-methyl-4-diäthylamino-penten-(1), $C_{18}H_{39}N_3$ (297,5)

Ber C 72,66 H 13,24 N 14,30
Gef " 72,80 " 12,37 " 14,20

V 6. Reaktionen der Fraktion V5,a.

Die Fraktion V5,a war fast farblos, reagierte basisch, zeigte starke Beilsteinreaktion, war in verd. HCl unlöslich und bildete mit ammoniakalischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin fiel ein orangegelber Niederschlag, der 3 mal aus Äthanol umkristallisiert wurde (V6,aD). Schmp. 113-114°. Der Misch-Schmp. mit 3-Methoxy-3-methyl-pentanon-(2)-2,4-dinitrophenylhydrazon (V11,D) und mit V7,bD zeigte keine Depression.

V 7. Reaktionen der Fraktion V5,b.

Die Fraktion V5,b war schwach gelblich gefärbt und zeigte basische Reaktion. Sie bildete ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon: 1,2g V5,b wurden in 30ml Äthanol gelöst und mit einer frisch bereiteten Lösung von 1g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 5ml konz. H_2SO_4, 7,5ml Wasser und 25ml Äthanol versetzt. Nach 5 Minuten schieden sich die ersten Kristalle ab. Das Gemisch wurde eine Stunde bei Z.T. gehalten, darauf eisgekühlt und abgesaugt. Der orangegelbe Niederschlag wurde aus 20ml Äthanol umkristallisiert und ergab 0,850g orangegelbe blättchenförmige Kristalle. Schmp. 113°. Zur Analyse wurde ein Teil pulverisiert und im Exsikkator über H_2SO_4 getrocknet.

Gef C 49,94 H 5,74 N 18,25

Der Niederschlag wurde erneut aus 13ml Äthanol umkristallisiert und ergab 0,750g orangegelbe blättchenförmige Kristalle. Schmp. 113-114° (V7,bD).

3-Methoxy-3-methyl-pentanon-(2)-2,4-dinitrophenylhydrazon, $C_{13}H_{18}N_4O_5$ (310,3)

Ber C 50,31 H 5,85 N 18,06

Gef " 50,31 " 5,80 " 18,07

Der Misch-Schmp. mit V6,aD und mit 3-Methoxy-3-methyl-pentanon-(2)-2,4-dinitrophenylhydrazon, V11,D, betrug 113-114° (keine Depr.).

V 8. Reaktionen der Fraktion V5,c.

Die Fraktion V5,c bildete ebenfalls ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon, das jedoch erst nach einem Tag auszufallen begann. Nach 3-tägigem Stehen des Reaktionsgemisches wurde abfiltriert, gewaschen und 4 mal aus Äthanol umkristallisiert (V8,cD). Schmp. 107°. Der Misch-Schmp. mit 3-Methyl-pentanol-(3)-on-(2)-2,4-dinitrophenylhydrazon (V33,D) betrug 107-109° (keine Depr.).Der Misch-Schmp. mit der entsprechenden Methoxy-Verbindung V7,bD (Schmp. 113-114°) betrug 96-97° (starke Depr.).

V 9. Reaktionen der Fraktion V5,f.

Die Fraktion V5,f war schwach gelblich gefärbt, reagierte basisch und gab schwache Beilsteinreaktion. Sowohl in saurer als auch in sodaalkalischer Lösung wurde $KMnO_4$ sofort entfärbt. Es wurde sowohl in verdünnter als auch in halbkonzentrierter HCl-Lösung nur ein schmieriges Reineckat gebildet. Beim Umkristallisieren aus Äthanol schieden sich neben schmierigem Niederschlag einige Kristalle ab, die, auf Ton gepresst, zerfliesslich waren.

Mit Oxalsäure in Äther bildete sich ein öliger Niederschlag. Durch Umkristallisieren aus wenig Äthanol wurde in geringer Menge ein stark hygroskopisches Kristallisat erhalten.

Ein Pikrat liess sich weder in äthanolischer Lösung noch ohne Lösungsmittel erhalten.

Mit konz. $NaHSO_3$-Lösung fiel kein Niederschlag.

Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung fiel sowohl in schwefelsaurer als auch in phosphorsaurer alkoholischer Lösung sofort ein Niederschlag aus.

Mit HCl-Gas bildete sich ein öliger Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde ausgeäthert und der Äther getrocknet. Er gab mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin keinen Niederschlag. Der Äther hinter-liess beim Abdampfen keinen Rückstand.

V 10. Reaktionen der Fraktionen V5,g,h,i.

Alle Fraktionen waren gelb gefärbt, reagierten basisch und gaben keine Beilsteinreaktion. V5,g gab ein schmieriges, V5,h ein teils festes, teils schmieriges und V5,i ein festes Reineckat. V5,g und V5,h bildeten ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon, V5,i nicht. Schwefelsaure $KMnO_4$-Lösung wurde durch V5,i sofort entfärbt.

Das Reineckat von V5,i war in Wasser von 50° nur wenig löslich. Es zersetzte sich. Ebenso trat beim Erwärmen in Äthanol von 50° Zersetzung ein. Es schied sich kolloider Schwefel ab.

Alle drei Fraktionen gaben ein öliges Oxalat.

Nach 8-tägigem Stehen hatte sich die Fraktion V5,i unter Abscheidung öliger brauner Tropfen zum Teil zersetzt. Mit Oxalsäure in Äther bildete sich jetzt ein teils öliger, teils fester Niederschlag, der nach dem Umkristallisieren aus Äthanol kristallin war. Schmp. und Misch-Schmp. mit saurem Diäthylaminoxalat 208°.

V 11. Darstellung von 3-Methoxy-3-methyl-pentanon-(2)-2,4-dinitrophenylhydrazon.

0,2g 3-Methoxy-3-methyl-pentin-(1) (V1) wurden mit 4ml 10%iger H_2SO_4 und etwas $HgSO_4$ 2 Stunden bei Z.T. gerührt, darauf über Nacht stehengelassen. Es wurde abfiltriert, das Filtrat ausgeäthert und der Äther abgedampft. Der Rückstand (V11,R) gab mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung keinen Niederschlag. Bei Zugabe einer Spur Methoxymethylpentin fiel ein starker Niederschlag.

Der Rückstand V11,R wurde in Äthanol gelöst und mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung versetzt. Nach 15 Minuten schieden sich orangegelbe Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 113-114° schmolzen (V11,D). Misch-Schmp. mit V7,bD 113-114° (keine Depr.).

V 12. Versuch der Semicarbazon-Bildung.

0,17g V11,R wurden mit 0,17g Semicarbazid-hydrochlorid versetzt, in 1,7ml Wasser gelöst und mit 0,25g Natriumacetat abgepuffert. Das Gemisch wurde in ein heisses Wasserbad gestellt und abgekühlt. Da sich keine Kristalle erhalten liessen, wurde erneut erhitzt und 5 Minuten im siedenden Wasserbad gehalten. Es schieden sich wenige Kristalle ab, die aus Wasser/Äthanol umkristallisiert über 233° schmolzen. Das Gemisch wurde erneut jetzt 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Der erhaltene Niederschlag wurde aus 2ml Wasser umkristallisiert. Er wog 0,0116g, zeigte negative Beilsteinreaktion und schmolz bei schnellem Erhitzen

bei 246° (Zers.). bei langsamem Erhitzen betrug der Schmp. 239° (Zers.).

Hydrazin-dicarbonsäure-diamid, $C_2H_6N_4O_2$ (118,1)

Ber	C 20,34	H 5,12	N 47,44
Gef	" 20,51	" 5,21	" 44,8

V 13. Reinigung der Fraktionen V5,d-g.

Die Fraktionen V5,d bis V5,g wurden vereinigt (20g) und mit 600ml 1%iger H_2SO_4 versetzt. Nur ein kleiner Teil blieb ungelöst. Die saure Lösung wurde sorgfältig ausgeäthert. Der erste Äther zeigte positive Beilsteinreaktion und war gelblich, der zweite Äther war halogenfrei und fast farblos, der vierte Äther war farblos.

Die saure Phase wurde zunächst schwach, darauf stärker alkalisiert und insgesamt 7 mal ausgeäthert. Sie war zum Schluss etwa 4%ig an NaOH. Die Ätherauszüge wurden getrocknet, der Äther abdestilliert. Der Rückstand (15g) war halogenfrei und wurde über die Ringspaltkolonne fraktioniert:

V13,a	$Sdp._{12}$ 103	-111°	1,7g
V13,b	$Sdp._{12}$	113°	1,3g
V13,c	$Sdp._{12}$ 116	-117,5°	2,2g
V13,d	$Sdp._{12}$ 117,5	-118°	4,7g
Rückstand, flüssig, rotbraun			2,6g

V13,d: 1,1-Bis-diäthylamino-3-methyl-pentadien-(1,3), $C_{14}H_{28}N_2$ (224,4)

Ber	C 74,94	H 12,58	N 12,49
Gef	" 74,29	" 12,34	" 12,88

V 14. Reinigung und Fraktionierung von V5,II.

38g V5,II wurden mit 1000ml 1%iger H_2SO_4 versetzt. Die Substanz war zum grössten Teil löslich und wurde 11 mal ausgeäthert. Der 7.Äther war noch beilstein-positiv, die weiteren Auszüge waren halogenfrei. Die saure

Phase wurde alkalisiert und 8 mal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand über die Ringspaltkolonne fraktioniert:

V14,1	$Sdp._{12}$	44- 59°	0,3g
V14,a	$Sdp._{12}$	88- 93°	0,4g
V14,b	$Sdp._{12}$	93-102°	1,8g
V14,c	$Sdp._{12}$	102-109°	1,8g
V14,d	$Sdp._{12}$	113°	3,1g
V14,e	$Sdp._{12}$	113-117,5°	8,6g

Es blieb ein flüssiger rotbrauner Rückstand.
V14,e: 1,1-Bis-diäthylamino-3-methyl-pentadien-(1,3), $C_{14}H_{28}N_2$ (224,4)

Ber	C 74,94	H 12,58	N 12,49
Gef	" 73,94	" 12,32	" 13,00

V 15. $KMnO_4$-Oxydation von V14,e.

2g V14,e wurden in 66ml 1%iger H_2SO_4 gelöst und schnell mit 100ml 2%iger $KMnO_4$-Lösung versetzt. Unter schwacher Erwärmung war das Gemisch nach 2 Minuten entfärbt. Nach Zugabe von weiteren 50ml $KMnO_4$-Lösung entfärbte sich das Gemisch innerhalb von 10 Minuten nicht mehr. Es wurde vom Braunstein abfiltriert, das Filtrat mit wenig $NaHSO_3$ entfärbt und mit 60ml 10%iger H_2SO_4 stärker angesäuert, darauf ausgeäthert. Die Ätherphase wurde getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb ein flüssiger Rückstand. Papierchromatographisch wurde Essigsäure nachgewiesen und Propionsäure ausgeschlossen.

V 16. Eigenschaften und Reaktionen der Verb. V13,d.

Die Substanz ist gleich nach der Destillation gelblich gefärbt. Beim Stehen spaltet sich Diäthylamin ab, und die Farbe vertieft sich. Nach mehrwöchigem Stehen haben sich ölige braune Tropfen abgeschieden. Die Sub-

stanz ist löslich in Äther, Petroläther, Äthanol, Methanol, Eisessig und in 1%iger H_2SO_4. Sie ist unlöslich in Wasser und NaOH. Sie reagiert basisch. Sowohl saure als auch sodaalkalische $KMnO_4$-Lösung wird sofort entfärbt.

Mit Oxalsäure in Äther bildet sich ebenso wie mit HCl-Gas ein öliger Niederschlag. Weder ein Pikrat noch ein Perchlorat wurde gebildet. Mit Phenylhydrazin bildet sich in methanolischer, essigsaurer Lösung weder in der Kälte noch nach 5-minütigem Erhitzen ein Niederschlag.

Mit schwefelsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung in Äthanol fällt sofort ein orangegelber Niederschlag. Mit verd. HCl und Reineckesalz-Lösung fällt ein roter kristalliner Niederschlag.

V 17. Darstellung des Reineckates der Verb. V13,d.

0,6g V13,d wurden unter Eiskühlung mit verd. HCl und mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 1,3g Reineckesalz versetzt. Es fiel sofort ein flockiger roter Niederschlag, der beim Absaugen auf dem Filter zusammenbackte. Er wurde aus Äthanol/Wasser bei einer Temperatur von 50° umkristallisiert. Nach 1-tägigem Stehen bei 0° wurde der zunächst ölige Niederschlag langsam kristallin. Nach 2-tägigem Stehen bei Z.T. war er völlig kristallin, wurde schnell abgesaugt und im Exsikkator über H_2SO_4 getrocknet (0,6g). (V17,R), Schmp. 98°.
1,1-Bis-diäthylamino-3-methyl-pentadien-(1,3)-Reineckat, $C_{18}H_{35}CrN_8S_4$ (543,8)

Ber	C 39,76	H 6,49	Cr 9,56	N 20,61	S 23,58
Gef	" 39,32	" 6,50	" 9,7	" 20,89	" 24,09

Das Reineckat ist an der Luft haltbar, es verwittert nicht.

V 18. 2,4-Dinitrophenylhydrazone der Verb. V13,d.

0,6g V13,d wurden in 15ml Äthanol gelöst und mit einer frisch bereiteten Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin[16] versetzt. Nach 3 Minuten begannen sich die

ersten Kristalle abzuscheiden, die zunächst als feine sternförmige, nach weiteren 5 Minuten als derbere Kristalle ausfielen. Nach einer Stunde wurde abgesaugt. Der Niederschlag von 0,250g bestand aus feinen orangegelben Nadeln und gelbem Pulver.

Zur Probe auf Acetaldehyd diente die Farbreaktion nach Heyl[12]. Eine kleine Menge des Niederschlages wurde in einem Reagenzglas mit etwas 20%iger H_2SO_4 vorsichtig erwärmt. In das Reagenzglas wurde ein Papierstreifen gehängt, der mit einer frisch bereiteten 0,5%-igen Lösung von Nitroprussidnatrium und mit Piperidin getränkt war. Der Streifen färbte sich blau, womit die Anwesenheit von Acetaldehyd wahrscheinlich war.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon wurde aus 8ml Äthanol umkristallisiert und fiel wieder teils feinkristallin, teils pulverig (V18,a). Es schmolz bei 144-145°. Ein Teil wurde erneut umkristallisiert und fiel als okergelber Niederschlag von einheitlicher, derber Kristallform vom Schmp. 149° (V18,b). Der Misch-Schmp. mit Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon (V19,b, Schmp. 161-162°) betrug 149-154°.

Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, $C_8H_8N_4O_4$

(224,2)	Ber	C 42,86	H 3,60	N 24,99
V18,a:	Gef	" 42,96	" 3,92	" 24,49
V18,b:	Gef	" 42,77	" 3,48	" 25,18

V 19. Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon.

Acetaldehyd, gelöst in Äthanol, wurde mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung versetzt. Es fiel ein einheitlicher gelber pulveriger Niederschlag, der aus Äthanol umkristallisiert wurde. Er fiel in Form okergelber Nadeln und schmolz bei 157-160°. Bei erneuter Umkristallisation fiel er in okerfarbenen Nadeln und Blättchen aus und schmolz bei 161-162° (V19,b). Der Niederschlag gab positive Farbreaktion nach Heyl (s.V18).

V 20. Darstellung von Acetessigsäure-diäthylamid[13].

90g Acetessigester wurden in einen 2-Halskolben gegeben, der mit einem luftgekühlten Rückflusskühler und darauf mit einem absteigenden wassergekühlten Kühler versehen war. In das zum Sieden erhitzte Gemisch wurde durch ein Einleitungsrohr innerhalb einer Stunde 54g Diäthylamin dampfförmig eingeleitet (Molverhältnis 1:1). Während der Reaktion kondensierte Acetessigesterim luftgekühlten Kühler, und Äthanol mit Spuren Diäthylamin vom Sdp. 78-79° destillierte ab.

Der Rückstand wurde destilliert. Nach einem Vorlauf von 57g (Sdp.$_{11}$ 88-118°) gingen 15g mit einem Sdp.$_{13}$ 120-121° über (V20,a).

Acetessigsäure-diäthylamid, $C_8H_{15}NO_2$ (157,2)

Ber	C 61,12	H 9,62	N 8,91
Gef	" 61,83	" 9,72	" 9,26

V 21. Acetessigsäure-diäthylamid-semicarbazon.

0,5g Acetessigsäure-diäthylamid (V20,a) wurden mit 0,5g Semicarbazid-hydrochlorid, 0,5g Natriumacetat und 1,5ml Wasser versetzt. Nach kurzem Schütteln löste sich das Gemisch. Nach einer Minute schied sich ein Kristallbrei ab, der nach dem Waschen mit Wasser bei 180° schmolz. Er wurde zweimal bei einer Badtemperatur von 60° aus 50%igem Äthanol umkristallisiert und fiel in feinen Nadeln vom Schmp. 180° aus. (Lit. Schmp. 210°)[14].

Acetessigsäure-diäthylamid-semicarbazon, $C_9H_{18}N_4O_2$

(214,3)	Ber	C 50,45	H 8,47	N 26,21
	Gef	" 50,44	" 8,72	" 25,59

V 22. Acetessigsäure-diäthylamid-2,4-dinitrophenylhydrazon.

Eine äthanolische Lösung von Acetessigsäure-diäthylamid (V20,a) wurde mit 2,4-Dinitrophenylhy-

drazin-Lösung versetzt. Es fiel auch nach 1-tägigem Stehen bei Z.T. kein Niederschlag. Beim Versetzen eines frisch hergestellten Reaktionsgemisches mit viel Wasser fiel sofort ein öliger Niederschlag, der nach 1-tägigem Stehen bei Z.T. kristallin war. Aus Äthanol/Wasser umkristallisiert, fiel er in einheitlichen grossen orangefarbenen Kristallen vom Schmp. 109° aus. (Lit.:Schmp. 123°)[13].

Acetessigsäure-diäthylamid-2,4-dinitrophenylhydrazon, $C_{14}H_{19}N_5O_5$ (337,3)

Ber	C 49,84	H 5,68	N 20,76
Gef	" 49,70	" 5,48	" 20,71

V 23. Weitere 2,4-Dinitrophenylhydrazone von V13,d.

0,7g V13,d wurden in 17ml Äthanol gelöst und mit 21ml 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung versetzt. Nach 2 Minuten begannen sich die ersten Kristalle abzuscheiden. Nach 16-stündigem Stehen bei Z.T. wurde eisgekühlt und der Niederschlag abgesaugt. Er wog nach dem Waschen mit wenig Äthanol und Trocknen an der Luft 0,250g.

Aus der Mutterlauge schied sich auf Zusatz von 50ml Wasser viel orangegelber Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet 0,700 g wog. Nicht umkristallisiert schmolz er bei 123°. Er wurde aus wenig Äthanol umkristallisiert und schmolz bei 132° (0,200g).

Eine Probe des Niederschlages wurde mit 20%iger H_2SO_4 4 Minuten erhitzt. Das Gemisch war jetzt gelöst. (Zum Vergleich wurde daneben eine gleiche Menge Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon ebenso erhitzt. Nach 4 Minuten war der Acetaldehydgeruch verschwunden). Das in der Hitze klare Reaktionsgemisch, das sich beim Abkühlen trübte, wurde mit viel Wasser versetzt. Am Boden schied sich eine rote Schmiere ab. Die überstehende gelbe trübe Flüssigkeit wurde eisgekühlt. Es fiel ein orangegelber Niederschlag, der aus Äthanol/Wasser umkristallisiert wurde. Schmp. und Misch-Schmp. mit Acet-

essigsäure-diäthylamid-2,4-dinitrophenylhydrazon (V22) 109°.

V 24. Hydrierung von V13,d.

Die Hydrierung wurde in einem mit Magnetrührer ausgerüsteten Kolben unter Normaldruck durchgeführt. Als Sperrflüssigkeit diente trockenes Glycerin, als Katalysator PtO_2 nach Adams, als Lösungsmittel über Natrium getrocknetes Dioxan.

Versuch a): 0,2554g Substanz und 0,0420g Katalysator in 16ml Dioxan. Nach 2 Stunden war die Wasserstoffaufnahme von 62,6ml beendet. Nach Zugabe von 0,0160g frischem Katalysator wurden weitere 5,2ml H_2 aufgenommen, nach erneuter Zugabe von 0,0206g Katalysator wieder 5,0ml H_2 und schliesslich nach weiteren 0,0224g Katalysator 2,5ml H_2. Darauf wurde der Versuch beendet. Das Molvolumen von 22,4 Liter betrug, auf die bei dem Versuch herrschenden Bedingungen umgerechnet, 24,8 Liter. Bei der angegebenen Wasserstoffmenge von zusammen 75,3ml handelt es sich um den von der Substanz aufgenommenen Wasserstoff. Der für die Reduktion des Katalysators benötigte Wasserstoff wurde jeweils abgezogen.

Versuch b): 0,2485g Substanz und 0,0186g Katalysator nahmen in 2 Stunden 56,5ml Wasserstoff auf. Durch neue Katalysatorzugaben von 0,0273g und 0,0158g wurden 12,7ml und 2,6ml H_2 aufgenommen. Die gesamte Wasserstoffaufnahme betrug 71,8ml, das Molvolumen unter den betr. Bedingungen 24,9 Liter.

Versuch c): 0,2482g Substanz und 0,0282g Katalysator nahmen in 2 Stunden 74,4ml Wasserstoff auf. Nach Zugabe von weiteren 0,0195g Katalysator wurden 0,4ml H_2 aufgenommen. Das Molvolumen betrug, auf die betr. Bedingungen umgerechnet, 25,8 Liter.

V 25. Aufarbeitung der Hydriergemische V24.

1,4179g V13,d waren in wasserfreiem Dioxan hydriert

worden und lagen im Gemisch mit Katalysator vor. Dieser wurde abfiltriert, das Filtrat mit verd. H_2SO_4 angesäuert und unter Wasserzugabe zweimal im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde alkalisiert und ausgeäthert, die Ätherphase getrocknet und bei einer Badtemperatur von 100° destilliert.

Das Destillat wurde mit Oxalsäure in Äther versetzt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet (0,650g). Schmp. und Misch-Schmp. mit saurem Diäthylamin-oxalat 208°.

Der Rückstand der obigen Destillation wurde bei einer Badtemperatur von 190° destilliert. Es gingen 0,700g farblose Flüssigkeit über.

1-Diäthylamino-3-methyl-pentan, $C_{10}H_{23}N$ (157,3)

Ber	C 76,36	H 14,74	N 8,91
Gef	" 76,65	" 14,76	" 8,81

Die Verbindung bildete kein Pikrat. Gelöst in halbkonz. HCl fiel mit wässriger Reineckesalz-Lösung ein Niederschlag, der, bei 50° aus Äthanol umkristallisiert, bei 116° schmolz. Der Misch-Schmp. mit V30,R zeigte keine Depression.

V 26. Darstellung von Crotonylchlorid[17].

In einem mit Rückflusskühler und Trockenrohr ausgerüsteten Kolben wurden 100g Crotonsäure mit 100ml $SOCl_2$ vermischt. Nach 2 Minuten begann die Reaktion unter starker Gasentwicklung. Es wurde mit Eiswasser gekühlt. Nach 1 1/2 Stunden war die Gasentwicklung nur noch schwach. Es wurde 1 1/2 Stunden auf 80° erhitzt, wobei weitere Gasentwicklung eintrat.

Das Reaktionsgemisch wurde destilliert:

1. Fraktion	Sdp. 109-122°	24g
2. Fraktion	Sdp. 122-124°	95g

Die Ausbeute betrug 95g (entsprechend 78%), wobei die 1. Fraktion, die noch Thionylchlorid enthielt, unberücksichtigt blieb.

V 27. Darstellung von Crotonsäure-diäthylamid[18].

In eine Lösung von 155g Diäthylamin in 750ml Benzol wurde innerhalb von 3 1/2 Stunden bei 0° eine Lösung von 95g Crotonylchlorid (V26,2.Frakt.) in 250ml Benzol eingetropft.

Es wurde vom reinweissen Niederschlag abfiltriert und das Filtrat zweimal mit je 50ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wurde zunächst Benzol abgetrieben und darauf der Rückstand im Vakuum destilliert. Nach geringem Vorlauf gingen 107g Crotonsäure-diäthylamid mit einem Sdp.$_{13}$ 102-103° über (Ausb.=83%).

V28. Darstellung von β-Methyl-n-valeriansäure-diäthylamid[18].

In eine aus 60g Äthylbromid, 14g Magnesiumspänen und 150ml abs. Äther bereitete Grignard-Lösung wurden 70g Crotonsäure-diäthylamid (V27) eingetropft. Nach 1/2-stündigem Erhitzen am Rückfluss wurde das Gemisch 15 Stunden bei Z.T. gehalten und darauf wieder 3 1/2 Stunden am Rückfluss erhitzt.

Das abgekühlte Gemisch wurde mit Eis und halbkonz. HCl zersetzt, darauf die Ätherphase abgetrennt und die wässrige ausgeäthert. Die Ätherphasen wurden getrocknet, der Äther abgetrieben und der Rückstand destilliert.

Es ging eine Fraktion von 27,5g mit einem Sdp.$_{13}$ 110-112° über. Ausbeute=32%.

β-Methyl-n-valeriansäure-diäthylamid, $C_{10}H_{21}NO$ (171,3)

Ber	C 70,12	H 12,36	N 8,18
Gef	" 70,67	" 12,41	" 8,08

Nach einer Zwischenfraktion von 3,0g ging eine weitere Fraktion von 16g mit einem Sdp.$_{13}$ 210-213° über.

Das β-Methyl-n-valeriansäure-diäthylamid bildete, in halbkonz. HCl gelöst, mit Reineckesalz-Lösung ein kristallines Reineckat. Aus Äthanol/Wasser von 50° umkristallisiert, fiel es in Form hellroter feiner Kristalle aus. Schmp. 111°.

V 29. Darstellung von 1-Diäthylamino-3-methyl-pentan.

In einem Dreihalskolben, der mit einem Rührer, einem Rückflusskühler und einem Tropftrichter ausgerüstet war, wurden 4g $LiAlH_4$ in 200ml abs. Äther suspendiert. Das Lithium-alanat war in einem Mörser kurz pulverisiert worden. Innerhalb von 40 Minuten wurde eine Lösung von 27g β-Methyl-n-valeriansäure-diäthylamid (V28) in 150ml abs. Äther eingetropft. Dabei kam das Gemisch in schwaches Sieden. Nach dem Eintropfen wurde das Reaktionsgemisch 1 Stunde am Rückfluss erhitzt.

Nach dem Abkühlen auf 0° wurde das Gemisch vorsichtig bei $0-3^{\circ}$ durch Zugabe von 4ml Wasser, 4ml NaOH (15%ig) und erneut 12ml Wasser zersetzt. Es wurde 20 Minuten gerührt, darauf vom farblosen Niederschlag abgesaugt.

Die ätherische Lösung wurde mit 10%iger H_2SO_4 ausgeschüttelt. Die sauren Auszüge wurden alkalisiert, ausgeäthert und der Äther über K_2CO_3 getrocknet.

Nach dem Abtreiben des Äthers wurde der Rückstand destilliert. Nach einem Vorlauf von 2g mit einem Sdp. $45-54^{\circ}$ und einem weiteren Vorlauf von 2g mit einem Sdp. $158-173^{\circ}$ ging eine Fraktion von 14,7g mit einem Sdp. $173-174^{\circ}$ farblos über (V29,Fr.). Es blieb kein Rückstand. Die Ausbeute betrug 59%.

1-Diäthylamino-3-methyl-pentan, $C_{10}H_{23}N$ (157,3)

Ber	C 76,36	H 14,74	N 8,91
Gef	" 75,80	" 14,60	" 8,25

V 30. Hydrochlorid, Oxalat und Reineckat von 1-Diäthylamino-3-methyl-pentan (V29,Fr.).

V29,Fr. bildete, gelöst in Äther, mit HCl-Gas einen kristallinen Niederschlag, der mit Äther gewaschen wurde. Er war stark hygroskopisch und in Äthanol leicht löslich. Auf Ton im Exsikkator getrocknet zeigte das nicht umkristallisierte Hydrochlorid einen Schmp. 93°.

Mit Oxalsäure in Äther fiel ein kristallines Oxalat, das abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Es

war stark hygroskopisch und in Äthanol sehr leicht löslich. Aus einem Gemisch von viel Äther und wenig Äthanol liess sich das Oxalat umkristallisieren. Einmal umkristallisiert, schmolz es bei 97°.

Zur Darstellung des Reineckates wurden 0,5g V29,Fr. mit 12ml halbkonz. HCl versetzt und mit 25ml Wasser verdünnt. Dazu wurde schnell eine Lösung von 1,3g Reineckesalz in 150ml Wasser gegeben. Es fiel ein Niederschlag, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Er war in Äthanol und in Methanol leicht löslich. Zweimal aus Äthanol/Wasser von 50° umkristallisiert, fiel er in Form roter Nadeln aus, die an der Luft nicht verwitterten. Er wurde im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet (0,5g). Schmp. 117° (V30,R).
1-Diäthylamino-3-methyl-pentan-Reineckat,
$C_{14}H_{30}CrN_7S_4$ (476,7)

Ber	C 35,27	H 6,34	Cr 10,91	N 20,57	S 26,90
Gef	" 35,30	" 6,28	" 11,0	" 20,69	" 26,80

V 31. Hydrolyse und Hydrierung von V14,e.

0,4526g V14,e wurden in 20ml 96%igem Äthanol gelöst, mit 0,4319g Pd/Kohle-Katalysator versetzt und 70 Stunden bei Z.T. gerührt. Darauf wurde unter Normaldruck hydriert. Nach 6 Stunden waren 30,0ml H_2 aufgenommen. Über Nacht wurden weitere 9,6ml H_2 aufgenommen. Durch erneute Zugabe von Katalysator (PtO_2 nach Adams) wurden 7,8ml H_2 und durch nochmalige Zugabe von 0,0160g PtO_2 2,0ml H_2 aufgenommen. Bei der Wasserstoffaufnahme von zusammen 49,4ml handelt es sich um den von der Substanz aufgenommenen, während der vom Pd/Kohle-Katalysator adsorbierte und der für die Reduktion des PtO_2 benötigte Wasserstoff abgerechnet wurden.

Das Hydriergemisch wurde filtriert, über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Nach dem Absaugen des Äthanols gingen 0,130g Destillat mit einem $Sdp._{13}$ etwa 110° über (V31,Fr).

β-Methyl-n-valeriansäure-diäthylamid, $C_{10}H_{21}NO$ (171,3)
Ber C 70,12 H 12,36 N 8,18
Gef " 67,71 " 12,13 " 7,87

In halbkonz. HCl gelöst bildete sich mit Reineckesalz-Lösung ein roter kristalliner Niederschlag, der, aus Äthanol /Wasser von 50° umkristallisiert, bei 110° schmolz. Misch-Schmp. mit β-Methyl-n-valeriansäure-diäthylamid-Reineckat (V28, Schmp. 111°) 110°.

V 32. Hydrolyse von V 14,e.

1g V14,e wurde in 20ml 96%igem Äthanol gelöst, mit 0,6g Pd/Kohle-Katalysator versetzt und 85 Stunden bei Z.T. gerührt. Darauf wurde abfiltriert und Äthanol und Wasser abdestilliert. Es blieb ein bräunlicher Rückstand von 0,7g, der mit Äther versetzt und getrocknet wurde. Nach dem Abtreiben des Äthers wurde der Rückstand destilliert. Bei einem $Sdp._{10}$ 106-111° ging ein gelbliches Destillat über.
3-Methyl-penten-(3)-säure-diäthylamid, $C_{10}H_{19}NO$ (169,3)
Ber C 70,96 H 11,32 N 8,30
Gef " 69,56 " 12,06 " 8,92

In verd. HCl gelöst, bildete sich mit Reineckesalz-Lösung ein kristalliner Niederschlag, der aus Äthanol/Wasser von 50° umkristallisiert bei 112° schmolz.

V 33. Umsetzung von 1-Brom-3-methyl-pentin-(1)-ol-(3) mit Piperidin.

243g Bromäthylpentinol und 234g über KOH getrocknetes Piperidin wurden vermischt und bei Z.T. gehalten (Molverhältnis 1:2). Nach einem Tag begannen sich Kristalle abzuscheiden, nach 14 Tagen war das Gemisch mit Kristallen durchsetzt. Es wurde mit über $CaCl_2$ getrocknetem Äther ausgezogen. Ungelöst blieben die Kristalle sowie eine rotbraune schwere Flüssigkeit.

Die vereinigten Ätherauszüge wurden bei einer Badtemperatur von 100° destilliert, wobei der Äther sowie Butanon und etwas Piperidin abdestillierte. Das Pipe-

ridin wurde als saures Piperidin-oxalat vom Schmp. und Misch-Schmp. 150° identifiziert, das Butanon als 2,4-Dinitriphenylhydrazon vom Schmp. und Misch-Schmp. 110°.

Der Rückstand wurde zunächst im Teilvakuum, darauf im vollen Wasserstrahlpumpenvakuum destilliert. Es blieb ein rotbrauner dickflüssiger Rückstand von 165g (V33,R). Die Destillate vom $Sdp._{75}$ 48-67° und $Sdp._{13}$ 42-66° wurden vereinigt und über die Ringspaltkolonne fraktioniert. Die erhaltenen 3 Fraktionen wurden jeweils erneut fraktioniert:

1. Fraktion	$Sdp._{94-101}$	47-49,5°	7,5g
2. Fraktion	$Sdp._{94}$	75°	6,0g
3. Fraktion	$Sdp._{91-93}$	88-90°	18,5g

Die 1. Fraktion hatte einen $Sdp._{760}$ 104°. Sie bildete ein saures Piperidin-oxalat vom Schmp. und Misch-Schmp. 150°.

Die 2. Fraktion war farblos, halogenfrei und bildete ebenfalls ein saures Piperidin-oxalat, das durch Mischprobe identifiziert wurde. Die 2. Fraktion war in verd. HCl löslich und bildete mit Reineckesalz-Lösung ein Reineckat, das aus Äthanol umkristallisiert bei 258° (Zers.) schmolz. Misch-Schmp. mit Piperidin-Reineckat (Schmp. 258° Zers.) 258° (keine Depr.). Mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung fiel ein weisser Niederschlag.

Ein Teil der 2. Fraktion wurde mit verd. H_2SO_4 versetzt und ausgeäthert. Die getrockneten Ätherauszüge wurden destilliert. Sdp. 120°.
3-Methyl-pentin-(1)-ol-(3), $C_6H_{10}O$ (98,1)

Ber	C 73,43	H 10,27
Gef	" 72,02	" 10,26

Das hergestellte p-Nitrobenzoat schmolz, aus Äther umkristallisiert, bei 71°. Der Misch-Schmp. mit V34,N betrug 71° und zeigte keine Depression.

Die 3. Fraktion zeigte ebenfalls basische Reak-

tion, jedoch zeigten die mehrfach durchgeführten Natrium-Aufschlüsse negative N-Reaktion. Die Fraktion war halogenfrei. Sdp.$_{760}$ 149-153°.

3-Methyl-pentanol-(3)-on-(2), $C_6H_{12}O_2$ (116,2)

Ber C 62,03 H 10,42
Gef " 64,03 " 10,71 N unter 0,5

0,5g der 3. Fraktion wurden in 15ml Äthanol gelöst und mit 25g 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung versetzt. Nach 2 Stunden begannen sich die ersten Kristalle abzuscheiden. Nach 16-stündigem Stehen wurde abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Zur Analyse wurde im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet (V33,L). Schmp. 107-109°.

3-Methyl-pentanol-(3)-on-(2)-2,4-dinitrophenylhydrazon, $C_{12}H_{16}N_4O_5$ (296,3)

Ber C 48,64 H 5,44 N 18,91
Gef " 49,83 " 5,74 " 17,31

0,5g der 3. Fraktion wurden mit o,5g Semicarbazidhydrochlorid, 0,75g Natriumacetat und 5ml Wasser versetzt und in ein Becherglas mit siedendem Wasser gestellt. Nach dem Abkühlen wurde ein Niederschlag erhalten, der , aus Wasser umkristallisiert, bei 150° schmolz. (Lit.Schmp. 149-150°)[19].

3-Methyl-pentanol-(3)-on-(2)-semicarbazon, $C_7H_{15}N_3O_2$ (173,2)

Ber C 48,53 H 8,73 N 24,26
Gef " 48,46 " 8,68 " 23,62

V 34. Darstellung des p-Nitrobenzoates von 3-Methyl-pentin-(1)-ol-(3).

1g 3-Methyl-pentin-(1)-ol-(3) wurden mit 3ml Pyridin und 1,9g p-Nitrobenzoylchlorid 10 Minuten am Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierte das Gemisch. Es wurde 3 mal mit Wasser und 2 mal mit 5%iger Na_2CO_3-Lösung ausgeschüttelt, darauf abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Der Niederschlag von

0,8g schmolz bei 71° und zeigte noch geringe Beilstein-reaktion. Er wurde erneut aus Äthanol umkristallisiert (0,5g, V34,N) und schmolz bei 71°.(Lit. Schmp. 68-69°)[20].

p-Nitrobenzoat des 3-Methyl-pentin-(1)-ol-(3), $C_{13}H_{13}NO_4$ (247,2)

Ber	C	63,15	H	5,30	N 5,67
Gef	"	62,26	"	5,20	" 5,67

V 35. $KMnO_4$-Oxydation von β-Methyl-β-äthyl-acrylsäure-piperidid.

Eine Probe β-Methyl-β-äthyl-acrylsäure-piperidid wurde, wie in V4a, mit sodaalkalischer $KMnO_4$-Lösung oxydiert.

Butanon wurde als 2,4-Dinitrophenylhydrazon durch Mischprobe identifiziert.

Das erhaltene Oxalsäure-monopiperidid schmolz bei 127-128°. (Lit. Schmp. 128-128°)[21].

Oxalsäure-monopiperidid, $C_7H_{11}NO_3$ (157,2)

Ber	C	53,49	H	7,06	N 8,91
Gef	"	53,81	"	7,13	" 8,56

L e b e n s l a u f .

Ich wurde am 16. November 1923 als Sohn des damaligen Lehrers und jetzigen Studienleiters i.R. am Pädagogischen Institut der Universität Hamburg Dr. Hermann Block und seiner Ehefrau Gretchen, geb. Chasté in Hamburg geboren.

Von 1930-1934 besuchte ich die Grundschule und ab 1934 die Oberschule, aus der ich 1942 zum Wehrdienst einberufen wurde.

1946 bestand ich einen Vorkurs der Universität Hamburg, erhielt das Zeugnis der Reife und wurde für das Chemie-Studium immatrikuliert. 1950 erhielt ich einen Arbeitsplatz, bestand 1954 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und 1959 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung mit einer Arbeit über die Umsetzung von ω-Bromacetylenverbindungen mit sekundären Aminen, die ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Wolf durchführte.

Seit 1959 war ich mit der Anfertigung der vorliegenden Dissertation beschäftigt.

Wolfgang Block